

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Alessandra Fortuna Neves

AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DA PEÇA MOLDADA EM
UM MOLDE HÍBRIDO COM INSERTO MACHO FABRICADO
PELO VAZAMENTO DE RESINA EPÓXI-FIBRAS CURTAS DE
AÇO E ADIÇÃO DE NANOARGILA NA INJEÇÃO DE
POLIPROPILENO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria

Co-orientador: Prof. Dr. António Sérgio Duarte Pouzada

Florianópolis, 06 de junho de 2014.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Neves, Alessandra Fortuna

Avaliação da morfologia da peça moldada em um molde híbrido com inserto macho fabricado pelo vazamento de resina epóxi-fibras curtas de aço e adição de nanoargila na injeção de polipropileno / Alessandra Fortuna Neves ; orientador, Gean Vitor Salmoria ; coorientador, Antônio Sérgio Duarte Pouzada. - Florianópolis, SC, 2014.
270 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. molde híbrido. 3. nanoargila. 4. polipropileno. 5. injeção. I. Salmoria, Gean Vitor . II. Pouzada, Antônio Sérgio Duarte. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.



Essa tese é dedicada ao meu filho Ramon Vicente Ayres Neves Neto, por ter tido que me privar de alguns momentos ao lado dele para concretizar essa obra.

AGRADECIMENTOS

À Deus que por sua presença, luz e força sempre me abençoa.

Aos meus pais Ramon Neves e Edna Fortuna (*in memoriam*), que por uma vida de dedicação, amor e trabalho sempre me possibilitaram a oportunidade de realizar sonhos e conquistas.

Ao meu irmão Breno Neves pelo amor incondicional e incentivo.

Ao meu marido Carlos Brum que não mediu esforços para que esse sonho tornasse realidade e pela compreensão nos momentos de ausência.

Aos amigos Ana Maria Pereira e Laércio, que me acolheram com tanto amor e deram apoio fundamental durante todo esse tempo.

À amiga Rafaela Pogrebinschi pelo apoio, palavras, dedicação e carinho em todos os momentos da minha vida.

À família Toncic Neves que tanto me apoiou e acolheu em sua casa me proporcionando uma coisa que é muito importante na minha vida que é o sentimento mais sincero e genuíno, o amor familiar.

À minha querida dinda Edilza pelo amor incondicional.

Às minhas tias Maria Mercedes e Maria Lúcia que tanto me apoiaram.

À CAPES/CNPQ pela concessão da bolsa de estudos e suporte financeiro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Antônio Sérgio Pouzada que prestigiou-me com a sua extraordinária sapiência ao transmitir seus conhecimentos fazendo-o com empenho e bom humor.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens pelo enorme apoio, palavras de incentivo e por ter intermediado a minha ida para Portugal.

Ao Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra que sempre se dispôs a ajudar a todo instante.

Aos amigos do laboratório Cimject: Priscila Klaus, Luis Fernando Vieira, Guilherme Testoni, Roberto Pistorello, Aldren Alves, Rubens Eger, Juliana Pfutzenraiter, Luis Cortapatti, Ricardo Brandes, Andre Germanovix, Pedro Soprano, Renan Giacomeli pela amizade, convivência e pelo agradável ambiente de trabalho.

À Karine Zepou pela amizade, carinho e companherismo ao longo de toda essa jornada.

À Fernanda Torrens e Clarissa Lussoli com quem tive o prazer de conviver, conversar e compartilhar diariamente muitos momentos de felicidade.

À Iara Mantovani pela amizade e o apoio que sempre precisei.

À Márcia Oliveira que mesmo distante no período em que estive em Portugal sempre me ajudou com valiosos ensinamentos.

À Valéria Costa, Djanira Maria, Marcelo Oliveira, Alessandra Nascimento, Fernanda Braga e Paulo Chacon pela amizade, carinho, respeito e atenção em todos os momentos que convivemos no INT/LAMAP, contribuindo para realização desta tese com muitos ensinamentos.

À Professora Dra. Fernanda Margarida Barbosa, *in memoriam*, por acreditar em minha capacidade e conceder a carta de recomendação para o doutorado.

À Universidade do Minho, especialmente o Departamento de Engenharia de Polímeros pela possibilidade de realização desse trabalho.

À Professora Dra. Maria Jovita Oliveira da Universidade do Minho que tanto se empenhou para me ajudar na análise de microscopia ótica com luz polarizada.

À Marina Silva que me recebeu com muito carinho em Portugal e pude aprofundar meus conhecimentos na área de injeção.

Ao Dr. Pedro Martinho do Instituto Politécnico de Leiria por ter me concedido todo apoio técnico.

Aos técnicos Maurício Malheiro e Manuel Ferreira do departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho que me concederam todo o apoio nos laboratórios.

Ao técnico Serafim Sampaio do DEP UM que me auxiliou na colocação do molde bem como na injeção das peças.

À Rogério Antônio da secretaria do PGMAT que com muito bom humor e atenção me ajudou em diversos momentos.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma agregaram conhecimento intelectual e pessoal, direta ou indiretamente.

"Sonhe com o que você quiser. Vá para onde você queira ir.
Seja o que você quer ser, porque você possui apenas uma vida
e nela só temos uma chance de fazer aquilo que queremos.
Tenha felicidade bastante para fazê-la doce. Dificuldades
para fazê-la forte. Tristeza para fazê-la humana. E
esperança suficiente para fazê-la feliz."

Clarice Lispector

ÍNDICE

1.INTRODUÇÃO.....	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1. POLIPROPILENO.....	33
2.1.1.ASPECTOS MORFOLÓGICOS DO POLIPROPILENO...	35
2.2. CARACTERÍSTICAS DA ARGILA.....	44
2.3. ADIÇÃO DE NANOARGILAS NA MATRIZ POLIPROPILENO.....	49
2.3.1. NANOCOMPÓSITOS <i>versus</i> COMPÓSITOS.....	55
2.3.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	57
2.3.3. TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS.....	59
2.3.4. PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS.....	62
2.4. PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	65
2.4.1. ETAPAS DO CICLO DE INJEÇÃO.....	66
2.4.2. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO.....	74
2.4.3. MOLDES DE INJEÇÃO.....	74
2.4.4. MOLDES HÍBRIDOS: MOLDES PARA SÉRIES CURTAS.....	78
2.5. PROTOTIPAGEM E FABRICAÇÃO RÁPIDA DE FERRAMENTAS.....	81
2.5.1. MOLDES EM SILICONE FABRICADOS POR VAZAMENTO.....	82
2.5.2. VAZAMENTO DE RESINA REFORÇADA COM CARGAS.....	83
3. PLANO DE TRABALHO.....	85
3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	85
3.2. OBJETIVOS.....	86
3.2.1 OBJETIVO GERAL.....	86
3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	86
4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	87
4.1. SILICONE PARA A FABRICAÇÃO DO MOLDE EM SILICONE.....	88
4.2. RESINA EPÓXI E FIBRAS CURTAS DE AÇO PARA A FABRICAÇÃO DO INSERTO MACHO.....	89
4.3. POLIPROPILENO E MASTERBATCH COMERCIAL.....	90

4.4.	GEOMETRIA DA PEÇA.....	91
4.5.	DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO.....	92
4.6.	MISTURA E CONFEÇÃO DO MOLDE EM SILICONE A PARTIR DO PROTÓTIPO.....	92
4.7.	MISTURA E FABRICAÇÃO DO INSERTO MACHO POR VAZAMENTO EM VÁCUO NO MOLDE EM SILICONE.....	96
4.8.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO NO INSERTO MACHO.....	102
4.8.1.	COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA (CDT)....	102
4.9.	CARACTERIZAÇÃO DO MASTERBATCH COMERCIAL.....	103
4.9.1.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	103
4.9.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	104
4.10.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INJETADO (IPP/MASTERBATCH COMERCIAL).....	104
4.10.1.	ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI).....	104
4.10.2.	REOMETRIA CAPILAR.....	105
4.11.	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO.....	106
4.12.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	107
4.12.	MOLDAGEM POR INJEÇÃO.....	111
4.13.	CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS INJETADAS.....	114
4.13.1.	MICROSCOPIA ÓTICA COM LUZ POLARIZADA (MOLP).....	115
4.13.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	116
4.13.3.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	119
4.13.4.	REOLOGIA.....	120
4.13.5.	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	120
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	121
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO NO INSERTO MACHO.....	121
5.1.1.	CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA (CDT).....	121
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DO MASTERBATCH COMERCIAL.....	122
5.2.1.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	122
5.2.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	123

5.3.	CARACATERIZAÇÃO DO MATERIAL INJETADO (iPP/MASTERBATCH COMERCIAL).....	127
5.3.1.	ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI).....	127
5.3.2.	REOMETRIA CAPILAR.....	128
5.4.	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO.....	129
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS INJETADAS.....	134
5.5.1	MICROSCOPIA ÓTICA COM LUZ POLARIZADA (MOLP).....	134
5.5.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	143
5.5.3.	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	157
5.5.4.	REOLOGIA.....	169
5.5.5.	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	173
6.	CONCLUSÕES.....	187
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	191
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	192

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Possibilidades de taticidade do polipropileno: configuração isotática, sindiotática e atática.....	35
Figura 2: Representação da estrutura de um polímero semicristalino (adaptado de Callister, 2007).....	36
Figura 3: Estrutura esferulítica do (a) PP puro, (b) Adição de 4% em peso de nanoargila na matriz de PP (THRIDANDAPANI et al., 2006).....	38
Figura 4: Estrutura morfológica de um PP moldado por injeção (adaptada de PONTES et al., 2004).....	41
Figura 5: Desenho esquemático da estrutura <i>shish-kebab</i> de um iPP moldado por injeção (adaptada de ZHU et al., 2006).....	43
Figura 6: Estrutura da montmorilonita sódica (adaptada de PAUL e ROBESON, 2008).....	47
Figura 7: Hidratação das camadas da montmorilonita (MMT) de cálcio e sódio (SILVA e FERREIRA, 2008).....	49
Figura 8: Adição de sal de alquilamônio em um montmorilonita sódica <i>in natura</i> [adaptada de ROUSSEAU et al. ⁽¹⁾ , 2010].....	51
Figura 9: Esquema ilustrativo da interação química PPMA-argila.....	52
Figura 10: Mecanismo de dispersão e esfoliação da organoargila durante o processamento do fundido (adaptada de PAUL e ROBESON, 2008).....	59
Figura 11: Representação esquemática dos diferentes tipos de estrutura de nanocompósitos de polímero-argila (adaptada de LIU et al., 2006).....	60
Figura 12: Difractogramas de raios-X das diferentes estruturas formadas por nanocompósitos de polímero-organoargila – (a) nanocompósito imiscível; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado (adaptada de PAUL e ROBESON, 2008).....	62
Figura 13: Máquina injetora com os principais constituintes (MOLDES E MATRIZES, 2010).....	67
Figura 14: Fases do ciclo de injeção (adaptada de CUNHA e POUZADA, 2000).....	68
Figura 15: Interpretação do fluxo do material na cavidade do molde [CAVALHEIRO, 2007 ⁽¹⁾].....	70
Figura 16: Configuração de um inserto macho e fêmea na definição da cavidade do molde (adaptada de BRITO, 2000).....	75

Figura 17: Etapas de fabricação de insertos fêmea e macho [adaptada de CAVALHEIRO ⁽¹⁾ , 2007].....	84
Figura 18: Fluxograma de obtenção e caracterização do masterbatch e compósitos.....	88
Figura 19: Viscosidade versus taxa de cisalhamento do iPP (Base de dados do Moldex 3D).....	90
Figura 20: Geometria da peça: (a) dimensões detalhadas em <i>Solidworks</i> ; (b) representação em CAD.....	91
Figura 21: Protótipo em ABS usinado em máquina CNC.....	92
Figura 22: Estufa de vácuo acoplada ao misturador empregado na mistura dos componentes.....	93
Figura 23: Etapas da fabricação do molde em silicone: (a) estrutura cilíndrica com os parafusos; (b) colocação do protótipo; (c) vazamento do silicone; (d) molde de silicone removido da estrutura cilíndrica; (e) molde em silicone cortado na linha de partição e tendo retirado o protótipo.....	95
Figura 24: Equipamento de anti-sedimentação.....	96
Figura 25: Pesagem dos componentes: (a) resina epóxi; (b) agente de cura; (c) carga.....	98
Figura 26: Transferência do copo descartável fixado no copo do equipamento de vazamento à vácuo para o copo do misturador.....	98
Figura 27: (a) Interior do equipamento para o vazamento em vácuo contendo o copo descartável para verter o conteúdo para o molde de silicone; (b) degasificação das bolhas.....	98
Figura 28: Inserto macho com os sistemas de alimentação, resfriamento e extração da peça: (a) imagem frontal e (b) imagem inferior....	100
Figura 29: Representação em <i>Solidworks</i> do inserto macho evidenciando o caminho do sistema do resfriamento; (a) imagem frontal e (b) imagem inferior.....	100
Figura 30: <i>Layout</i> do sistema de resfriamento.....	101
Figura 31: Molde híbrido: (a) lado do inserto fêmea em aço; (b) lado do inserto macho em resina epóxi-fibras curtas de aço.....	101
Figura 32: Corpos de prova utilizados no ensaio de dilatação térmica.....	103
Figura 33: Controle de massa versus número de peças injetadas.....	114
Figura 34: Corte e preparação das amostras para os ensaios de caracterização.....	115
Figura 35: Representação da montagem em lâmina de uma amostra com 10 µm de espessura.....	116
Figura 36: Espectro de FTIR do masterbatch comercial.....	123
Figura 37: Curvas de TG-DTG do masterbatch comercial.....	126

Figura 38: Curvas de DT-DTG do masterbatch, da argila (I.44P) e do sal praepagem (OLIVEIRA, 2010).....	126
Figura 39: Isoterma do masterbatch comercial.....	127
Figura 40: Curva de fluxo do PP puro e suas composições com masterbatch (2,6 e 10%).....	129
Figura 41: Malha utilizada na simulação da peça.....	130
Figura 42: Estimativa do tempo de preenchimento.....	131
Figura 43: Previsão do tempo de resfriamento e temperatura de extração da peça.....	132
Figura 44: Taxa de cisalhamento (1/s) versus distância entre os sensores (mm).....	133
Figura 45: Representação esquemática para o cálculo da porcentagem da pele (% pele).....	134
Figura 46: Micrografias ópticas das amostras de polipropileno-nanoargila (PN) e polipropileno puro (PP) com um aumento de 10×.....	136
Figura 47: Micrografias ópticas das amostras de PP 331, PN 244, PN 442, PN 242 e PN 422) com um aumento de 25×.....	138
Figura 48: Diagrama de Pareto para a % pele.....	140
Figura 49: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na % pele.....	140
Figura 50: Difratoograma do masterbatch comercial.....	144
Figura 51: Padrão de difração do polipropileno isotático (adaptada de MACHADO et al., 2005).....	148
Figura 52: Difratogramas de todas as amostras analisadas.....	153
Figura 53: DRX de nanocompósitos de iPP e nanocompósitos de PP-argila com diferentes concentrações de nanoargila: (A) iPP homopolímero; (B) iPP + 2%; (C) iPP + 4%; (D) iPP + 6% em peso (MEDELLÍN-RODRÍGUEZ et al., 2007).....	155
Figura 54: Curvas exotérmicas de cristalização - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.....	159
Figura 55: Diagrama de Pareto para a temperatura de cristalização (T_c).....	160
Figura 56: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na temperatura de cristalização (T_c).....	161
Figura 57: Curvas endotérmicas de fusão - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.....	163
Figura 58: Diagrama de Pareto para a temperatura de fusão (T_f).....	164
Figura 59: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na temperatura de fusão (T_f).....	165
Figura 60: Diagrama de Pareto para a cristalinidade.....	167
Figura 61: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na cristalinidade.....	167

Figura 62: Curvas de G' (módulo de armazenamento) <i>versus</i> $\log \omega$ (frequência angular).....	170
Figura 63: Curvas de G'' (módulo de perda) <i>versus</i> $\log \omega$ (frequência angular).....	170
Figura 64: Curvas de η^* (viscosidade complexa) <i>versus</i> ω (frequência angular).....	173
Figura 65: Curvas do módulo de armazenamento (E') <i>versus</i> temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.....	176
Figura 66: Curvas do módulo de perda (E'') <i>versus</i> temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.....	178
Figura 67: Tangente de perda (Tan delta ou Tan δ) <i>versus</i> temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.....	181
Figura 68: Diagrama de Pareto para o módulo de flexão.....	182
Figura 69: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m para o módulo de flexão.....	183
Figura 70: Diagrama de Pareto da tensão 2% de deformação.....	186
Figura 71: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na tensão 2% de deformação.....	186

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos materiais do inserto macho com diferentes composições de resina epóxi com alumínio e fibras curtas de aço (adaptada de SABINO-NETTO, 2008 e MARTINHO et al., 2008).....	80
Tabela 2: Parâmetros avaliados com os respectivos níveis codificados e não-codificados usados na moldagem por injeção.....	108
Tabela 3: Matriz com condições experimentais utilizadas na moldagem por injeção.....	111
Tabela 4: Condições de processamento adotadas na injeção das peças.....	112
Tabela 5: Coeficiente de dilatação térmica da resina epóxi-fibras curtas de aço na proporção 85-15.....	112
Tabela 6: Índice de fluidez do iPP e iPP com as diferentes concentrações de masterbatch.....	128
Tabela 7: Espessura da pele para os lados da resina e aço de todas as condições experimentais.....	139
Tabela 8: Valor p da análise de variância para a espessura da pele.....	141
Tabela 9: Ângulo 2Θ (°) associado ao espaçamento basal – d001 (nm) para todas as amostras.....	147
Tabela 10: Planos cristalinos do iPP associados com os seus respectivos ângulos.....	149
Tabela 11: Valor p da análise de variância para T_f	164
Tabela 12: Entalpia de fusão e cristalinidade dos corpos de prova injetados.....	166
Tabela 13: Coeficiente angular da curva G' (módulo de armazenamento) versus ω (frequência angular) em baixas frequências (0,1 -1 rad/s).....	172
Tabela 14: Módulo de flexão e tensão a 2% de deformação para todas as amostras avaliadas.....	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno

Al(OH)₃ – hidróxido de alumínio

ANOVA – análise de variância

ATR – reflexão total atenuada

CAD – *computer aided design* ou projeto auxiliado por computador

CAM – *computer aided manufacturing* ou manufatura auxiliada por computador

CDT – coeficiente de dilatação térmica

CIMJECT – laboratório de projeto e fabricação de componentes de plástico injetados

CNC – comando numérico computadorizado

CTC – capacidade de troca catiônica

DF – direção do fluxo do fundido na cavidade do molde

DMA – análise dinâmico-mecânica

DRX – difração de raios X

DSC – calorimetria diferencial de varredura

DT – direção transversal do fundido na cavidade do molde

DTG – derivada da termogravimetria

FDM – *fusion deposition Modelling* ou modelagem por fusão e deposição de materiais

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

iPP – polipropileno isotático

LABMAT – laboratório interdisciplinar de materiais

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MFI – índice de fluidez

MMT – montmorilonita

MOLP – microscopia ótica com luz polarizada

PE – polietileno

PEBD – polietileno de baixa densidade

PEEK – poli (éter-éter cetona)

PET – poli (tereftalato de etileno)

PN – polipropileno nanoargila

PP – polipropileno puro

PPMA – polipropileno graftizado com anidrido maleico

PVC – poli (cloreto de vinila)

R – substituintes

RP – *rapid prototyping* ou prototipagem rápida

rpm – rotação por minuto

RT – *rapid tooling* ou fabricação rápida de ferramentas

SCORIM – moldagem por injeção com controle de cisalhamento

SiO₂ – dióxido de silício

SL – estereolitografia

T – perfil de temperatura

TG – termogravimetria

TGA – análise termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

A_c – áreas dos picos de difração dos planos cristalinos

A_h – área do halo amorfo

C – constante de calibração

C_m – concentração de masterbatch

cm^3 – centímetro cúbico

d_{001} – distância interlamelar referente os planos cristalográficos (nm)

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de perda ou de dissipação viscosa

G' – módulo de armazenamento (cisalhamento)

G'' – módulo de perda (cisalhamento)

h – espessura total da pele

$h_1 + h_2$ – espessura da pele

Hz – hertz

K – Kelvin

M – carga aplicada (Kg)

MPa – megapascal

mm^3 – milímetro cúbico

n – ordem de reflexão ($n = 1$)

nm – nanômetro

Nm – newton metro

Pa – pascal

ppm – parte por milhão

P_{inj} – pressão de injeção

s – tempo de referência [tempo escolhido ao qual são referidos os intervalos de tempo entre dois

cortes que definem um tarugo (s)]

seg – segundos

$\tan \delta$ – tan delta ou fator de perda

T_C – temperatura de cristalização

T_f – temperatura de fusão

T_g – temperatura de transição vítrea

$T_{inj.}$ – temperatura de injeção

T_m – temperatura do molde

V – perfil de velocidade

$V_{inj.}$ – velocidade de injeção

X_c – grau de cristalinidade

α – fase cristalina alfa

β – fase cristalina beta

γ – fase cristalina gama

ΔH_m – entalpia de fusão

θ – ângulo entre os planos

μm – micrometro

σ – valores médios com os desvios padrões de tensão

ω – frequência angular

$\alpha(T_1, T_2)$ – coeficiente de dilatação térmica da resina Biresin L74 (K^{-1})

l_0 – comprimento inicial do corpo de prova (mm)

Δl – dilatação sofrida pelo provete entre as temperaturas selecionadas (mm)

T_1 e T_2 – intervalo de temperaturas selecionado para análise da dilatação dos corpos de prova (K)

λ – comprimento de onda do raio-X (nm)

RESUMO

Um dos desafios da indústria de fabricação de moldes para injeção de plásticos é obter produtos, com redução no tempo de desenvolvimento aliado ao baixo custo. As técnicas de prototipagem rápida e de fabricação rápida contemplam esses requisitos permitindo a inserção deste produto mais rapidamente no mercado. Nesse sentido, novas tecnologias associada a tendência de aumentar a fabricação de produtos customizados têm impulsionado o mercado que é cada vez mais exigente.

Este trabalho explorou o uso de um molde híbrido (inserto fêmea em aço e inserto macho intercambiável em resina epóxi/fibras curtas de aço obtido pelo vazamento em vácuo de resina em um molde de silicone) e a adição de nanoargila na injeção de polipropileno isotático (iPP), sob diferentes condições de processamento. Foram injetados corpos de prova variando a temperatura do molde, a velocidade de injeção e quantidades de nanoargila oriundas da diluição do masterbatch comercial na matriz de iPP, pelo método de intercalação por fusão. A definição das condições de processamento foram estabelecidas baseada no planejamento experimental utilizando um delineamento central composto para os três fatores, totalizando quinze experimentos, através do *software* Statgraphics Centurion. Os corpos de prova foram caracterizados a partir de análises de microscopia ótica com luz polarizada (MOLP), difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), reologia e análise dinâmico-mecânica (DMA).

Os resultados mostraram que o módulo de flexão associado à rigidez do material apresentou um aumento significativo para a amostra PN 533, aproximadamente de 65%, quando comparado ao iPP puro (PP 331). Isso se deve principalmente ao efeito reforçante da nanoargila que foi comprovado pelo aumento do módulo de armazenamento (E') além da forte interação interfacial PP-nanoargila observada pela redução da altura do pico da tangente de perda ($\tan \delta$), ambos via análise de DMA. Resultados de MOLP mostraram uma redução do tamanho e maior densidade dos esferulitos quando comparado ao iPP puro. A partir da técnica de DSC observou-se o efeito nucleante da nanoargila na matriz de iPP que foi acompanhado pelo aumento da temperatura de cristalização. O maior grau de cristalinidade foi observado exatamente para a amostra PN 533 que obteve elevado módulo de flexão, evidenciando uma relação de proporcionalidade entre ambos. A análise de DRX revelou o aparecimento de fase γ somente para determinadas condições específicas, em especial para a amostra PN 533. Assim, o maior módulo de flexão obtido para a amostra PN 533 pode estar associado ao efeito de reforço da nanoargila, elevada interação interfacial e maior cristalinidade além do surgimento da fase γ .

ABSTRACT

One of the challenges of manufacturing moulds for the plastics injection industry is to get them with reduction of the development time in addition to low cost. The techniques of rapid prototyping and rapid manufacturing may contribute to achieve those requirements allowing the faster insertion of the product in service. In this sense, the integration of new technologies in the mouldmaking chain tends to widen the availability of customized products in the market by satisfying the increasing demand of the customers.

This work explored the use of a hybrid mould (cavity made in steel and interchangeable core in epoxy resin/short steel fiber composite obtained by vacuum casting of the resin composite into a silicone mould) and a compound of isotactic polypropylene (iPP) with nanoclay injection moulded using variable processing conditions. The specimen mouldings were produced by varying the temperature of the mould, the injection velocity and the amount of nanoclay coming from the dilution of the commercial masterbatch of iPP matrix by melt intercalation method. The definition of the processing conditions was established by experimental design using a central composite design for three factors accounting for a total of fifteen experiments. The specimens were characterized by optical microscopy with polarized light (MOLP), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), rheology and dynamic mechanical analysis (DMA).

The results showed that the flexural modulus associated with rigidity of the material increased significantly to sample PN 533, approximately by 65%, when compared to pure iPP (PP 331). This

improvement was mainly due to the reinforcing effect of the nanoclay which was also evidenced in the DMA analyses by the increase in the storage modulus (E') in addition to the strong PP-nanoclay interfacial interaction highlighted by the reduction of the peak height of the loss tangent ($\tan \delta$). MOLP results showed a reduction in size and an increased density of the spherulites compared to pure iPP. The DSC analyses showed that the nucleating effect of the nanoclay in the iPP matrix was accompanied by an increase in the crystallization temperature. The highest degree of crystallinity was observed in the sample PN 533 with higher flexural modulus, showing the direct relationship of proportionality between these two properties. The XRD analyses showed the appearance of only γ phase specific conditions particularly for the sample PN 533. Thus, the higher modulus obtained for the sample PN 533 may be associated with nanoclay enhancing effect, and high interfacial adhesion and crystallinity besides the appearance of the γ phase.

1. INTRODUÇÃO

As novas exigências do mercado têm feito com que as indústrias de moldes se tornem cada vez mais competitivas. Para vencer essa concorrência as empresas precisam lançar mais rapidamente seus produtos nos mercados, oferecer soluções integradas ao projeto e introduzir novas funcionalidades ainda na fase de desenvolvimento. O surgimento do conceito de moldes híbridos veio a contemplar todas essas exigências uma vez que os tempos de fabricação são mais curtos além de ser economicamente viável quando se trata da produtividade de séries curtas de peças, quando comparado ao aço. O desenvolvimento dessas implementações é um dos maiores desafios para a indústria de moldes.

A moldagem por injeção é um dos processos mais comuns e versáteis para a fabricação de peças plásticas. No entanto, o molde de injeção, que é constituído por um par de insertos do tipo macho e fêmea, apresenta custos elevados na sua concepção de fabricação. Neste cenário, a consolidação da tecnologia de prototipagem rápida introduziu uma nova geração de processos comumente referenciado como fabricação rápida de ferramentas. A associação de processos convencionais, por exemplo a usinagem para a fabricação do inserto fêmea em aço, e não-convencionais, por exemplo a prototipagem rápida para a fabricação do inserto macho, deu origem ao conceito de molde híbrido.

A partir do processo de prototipagem rápida é obtido um protótipo que é usado como modelo para a fabricação do inserto macho,

sendo este produzido por técnica de fabricação rápida de ferramentas como o vazamento em vácuo de resina epóxi. Contudo, a resina epóxi exhibe condutividade térmica e resistência mecânica reduzidas em relação ao aço. Tais características geram um aumento do tempo de ciclo de injeção além de afetar a integridade do inserto macho por conta da baixa resistência à deformação. Para tanto, pode-se por exemplo adicionar partículas metálicas como fibras de aço com o intuito de melhorar o desempenho das propriedades térmicas e mecânicas da resina epóxi.

O polipropileno isotático (PP) é muito utilizado na indústria devido a combinação favorável de preço e desempenhos mecânico e térmico, bem como a possibilidade para modificá-lo ampliando a sua gama de aplicações. Entretanto, para superar as desvantagens do PP, tais como baixa rigidez e baixa temperatura de serviço, a nanotecnologia veio como uma aliada. A adição de cargas com dimensões nanométricas, especialmente nanoargilas, na matriz de polipropileno é considerada uma alternativa bastante interessante em relação aos compósitos convencionais, que demandam maior quantidade de carga além de apresentar propriedades inferiores.

É amplamente reconhecido que as condições adotadas no processamento para a injeção de peças, os diferentes materiais não-metálicos utilizados nos insertos, as características inerentes do termoplástico utilizado bem como a geometria da peça injetada são fatores que afetam fortemente a morfologia e as propriedades finais das peças. A adição de cargas provoca alterações na cinética de cristalização, na morfologia final e, conseqüentemente, nas propriedades. Desta forma, esse estudo poderá fornecer informações da

relação processamento-morfologia-propriedades no contexto da injeção de peças de polipropileno-nanoargila em moldes fabricados por vazamento de resina epóxi-fibras de aço.

O desenvolvimento de moldes híbridos tem sido alvo de investigação na parceria entre a Universidade do Minho (Guimarães-Portugal) e a Universidade Federal de Santa Catarina. Nesta linha, foi realizado inicialmente um estudo por SABINO-NETTO (2008) na fabricação de moldes híbridos com o inserto macho em diferentes proporções de resina epóxi com fibras de aço, e o inserto fêmea em aço para a injeção de termoplásticos. Os resultados mostraram que a utilização do inserto macho contendo uma proporção de 0,85 em peso de resina epóxi com 0,15 em peso de fibras de aço apresentou um bom desempenho em termos de propriedades mecânicas, justificando a utilização deste para a injeção de termoplásticos. O alvo deste estudo foi ampliar a utilização deste molde híbrido desenvolvido por SABINO-NETTO, para a injeção de compósito polipropileno-nanoargila.

Muitos trabalhos têm sido relatados na literatura explorando a relação processo-morfologia-propriedades no contexto de injeção em moldes de aço no estudo de PP/nanoargila. Entretanto, existe uma lacuna no estado da arte quando se trata de moldes híbridos, especialmente na injeção de PP/nanoargila. A literatura descreve diversos estudos no âmbito de morfologia e propriedades de nanocompósitos de PP com nanoargila em molde convencional, onde é explorada a composição em termos de modificação química da nanoargila (geralmente montmorilonita) e a variação de concentração de compatibilizante (PPMA). Entretanto, o foco específico da utilização de um molde híbrido constituído de um inserto em resina epóxi-fibras

curtas de aço no estudo de injeção de PP-nanoargila ainda não foi investigado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos mais utilizados podendo ser processado por uma grande variedade de técnicas. Ocupa o segundo lugar no consumo, estando atrás do polietileno de baixa densidade (PEBD). Diferentes graus de cristalinidade e tipos de estrutura cristalina são possíveis, dependendo da estereorregularidade das cadeias poliméricas, processamento, condições de cristalização e a presença de aditivos (HEMAIS, 2003; MAIER e CALAFUT, 1998).

A extensa utilização do PP pode estar associada por ser um polímero *commodity* de baixo custo, baixa densidade e extraordinária versatilidade em termos de propriedades, aplicações e reciclagem, que têm estimulado o crescimento de sua produção em relação a outros termoplásticos (SHIRAZI e JANGHORBAN, 2012; REICHERT et al., 2000). Estes aspectos favorecem a empregabilidade e o desenvolvimento deste polímero para estudos de pesquisa, principalmente quando associados com o uso de moldagem por injeção e a avaliação do efeito do processamento na microestrutura. As inúmeras possibilidades de modificar a sua estrutura e, conseqüentemente, as suas propriedades finais de uso, fazem com que amplie a sua gama de aplicações (HOUSMANS et al., 2009). Provavelmente, o PP oferece as melhores características de preço/desempenho dentre os termoplásticos (SZÁZDI, et al., 2005). Por outro lado, o baixo módulo do PP quando comparado a um polímero de engenharia, por exemplo a poliamida 6, pode restringir sua aplicação

para atender as exigências do produto final. Esta desvantagem tende a ser suprida pela adição de cargas. A literatura tem referenciado que o PP é modificado com cargas como nanoargila, carbonato de cálcio, talco e mica para um melhor desempenho da rigidez; fibra de vidro para melhorar a resistência mecânica; negro de fumo e fibras de aço a fim de favorecer as propriedades de condutividade térmica e elétrica.

O PP é um termoplástico largamente utilizado na indústria automobilística em substituição aos metais para a redução de peso e consumo de combustível (STRIBECK et al., 2012). HEMAIS (2003) relatou em seu estudo uma referência completa das propriedades e as peças produzidas a partir do PP e suas composições na indústria automobilística.

O PP apresenta três possibilidades que descrevem a sua configuração estereorregular (taticidade), incluindo isotático, sindiotático e atático. A taticidade refere-se a regularidade com que os grupos laterais (representado por R) são localizados, tendo como referência o plano definido pelos átomos da cadeia principal do polímero. A configuração isotática é observada quando todos os grupos laterais encontram-se do mesmo lado do plano, enquanto na sindiotática localizam-se alternadamente acima e abaixo do plano da cadeia principal, e na atática não exibe uma regularidade de disposição (Figura

1).

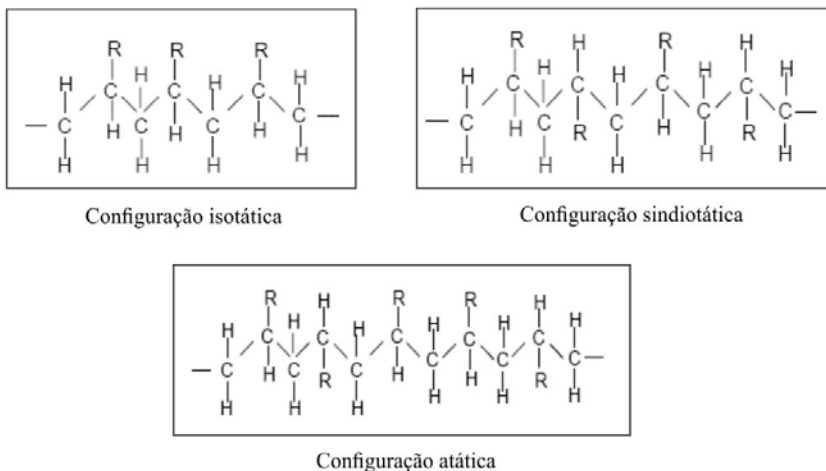


Figura 1: Possibilidades de taticidade do polipropileno: configuração isotática, sindiotática e atática.

2.1.1. ASPECTOS MORFOLÓGICOS DO POLIPROPILENO

A morfologia de polímeros é classificada dentro de elementos agrupados em três níveis: primário, secundário e terciário. O nível primário engloba aspectos definidos durante a polimerização, a composição, o número, orientação e distribuição das unidades monoméricas. O nível secundário abrange a organização espacial das cadeias moleculares e o nível terciário representa a relação entre as cadeias em termos de posicionamento, interação e organização. Envolve também elementos estruturais como os sistemas cristalinos, lamelas, cristalitos e o grau de cristalinidade, que são comparados com os níveis estruturais primário e secundário (ALLINGER e CAVA, 1978).

O PP é caracterizado por ser um polímero semicristalino, no qual as moléculas exibem um empacotamento regular e ordenado. As cadeias moleculares se organizam em unidades de repetição designadas células unitárias originando as lamelas. O crescimento destas lamelas dá origem aos cristalitos (esferulitos), o qual se forma a partir do crescimento radial das lamelas. As referidas estruturas são ilustradas na Figura 2.

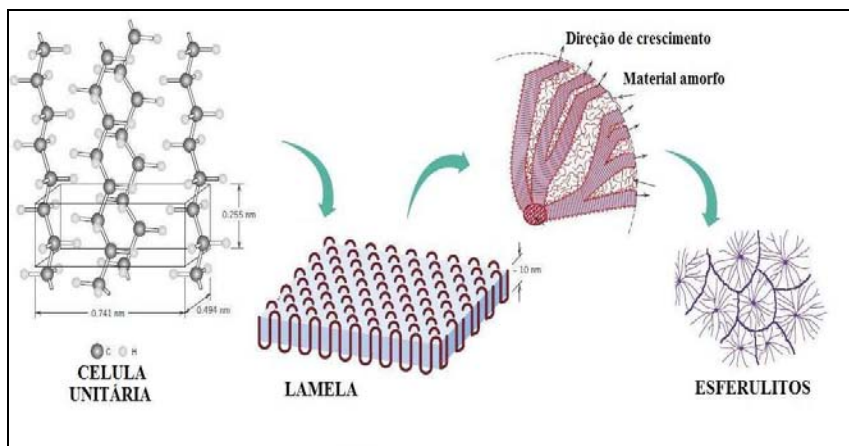


Figura 2: Representação da estrutura de um polímero semicristalino (adaptado de Callister, 2007).

O PP exibe várias formas cristalinas (polimorfismo) que dependem essencialmente das condições de cristalização, tais como a temperatura de cristalização e taxa de resfriamento, assim como da sua isotaticidade (GRADYS et al., 2005; ZHENG et al., 2004). Em se tratando de um polipropileno isotático (iPP), observam-se as formas

cristalinas alfa (α), beta (β) e gama (γ) e ainda uma fase mesomórfica. A forma monoclinica α é termodinamicamente a mais estável e, como consequência, é a mais frequente. É predominantemente a estrutura formada durante o resfriamento lento do fundido. A fase α é formada a partir de uma lamela filha que cresce em cima da lamela mãe (ramificação lamelar). A forma hexagonal β pode ser obtida durante o rápido resfriamento (em inglês, *quenching*), cristalização direcional em um gradiente térmico, cristalização induzida pelo cisalhamento, ou com o uso de agentes nucleantes específicos. Relatos na literatura indicam que a forma β e a fase mesomórfica apresentam menores pontos de fusão e são termodinamicamente menos estáveis que a forma α . A forma triclinica γ é determinada pela estrutura molecular: baixa estereorregularidade das cadeias, baixa massa molecular e copolimerização com etileno. O aparecimento da fase mesomórfica é proveniente do rápido resfriamento em elevadas taxas, possibilitando obter uma fase altamente desordenada (HOUSMANS et al., 2009; SHEN e tal., 2009; MÉDELLÍN-RODRÍGUEZ et al., 2007; GRADYS et al., 2005).

Contudo, diversos estudos apontam que a fase γ do iPP observada em condições de pronunciada orientação molecular, como ocorre na SCORIM (moldagem por injeção com controle de cisalhamento). Geralmente é comum identificar fases α e β no iPP na injeção convencional. A SCORIM apresenta menos fase β e o surgimento da fase γ . A diferença das proporções relativas de fases α , β e γ depende não só do método de moldagem mas também das condições de processamento (COSTANTINO et al., 2013⁽¹⁾; KALAY e BEVIS, 1997).

Alterações notáveis na morfologia do PP são identificadas ao adicionar agentes nucleantes, como por exemplo a nanoargila, sendo normalmente acompanhada pela diminuição no tamanho e perfeição dos esferulitos, e aumento da taxa e temperatura de cristalização. Além destas, ainda apresenta efeitos diretos na espessura da pele e no nível de orientação molecular (WANG et al.; 2005; VIANA, 2004). Estudo realizado por THRIDANDAPANI et al. (2006) comprovou, através da microscopia ótica com luz polarizada, exatamente o efeito da adição de 4% em peso de nanoargila na matriz de PP, destacando a redução drástica no tamanho dos esferulitos e aumento na espessura das lamelas em relação ao PP puro (Figura 3).

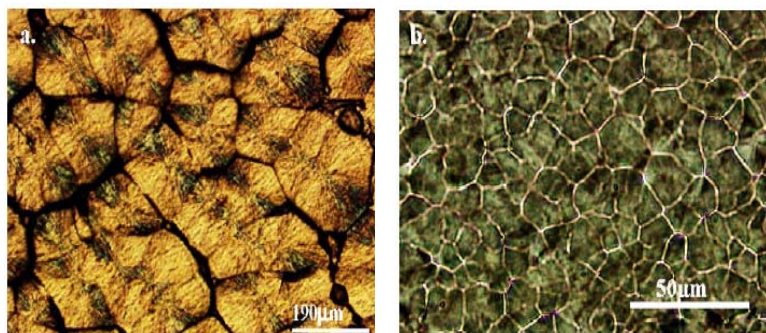


Figura 3: Estrutura esferulítica do (a) PP puro, (b) Adição de 4% em peso de nanoargila na matriz de PP (THRIDANDAPANI et al., 2006).

O processo de moldagem por injeção em polímeros semicristalinos causa orientação molecular e cristalização do fundido, que influenciam diretamente na morfologia final, na estrutura cristalina e no grau de cristalinidade. A orientação molecular é caracterizada por

apresentar uma variação gradual ao longo da espessura da peça nas diferentes camadas justamente por conta do gradiente de temperatura durante a solidificação. E, refere-se ao alinhamento das cadeias moleculares em uma direção específica sendo observada durante o preenchimento e resfriamento do polímero na cavidade do molde (DALY et al., 1998). Ainda de acordo com KOJIMA et al. (1995) o grau de alinhamento é governado pelo cisalhamento, imposto durante a injeção, podendo variar através da espessura da peça moldada por injeção.

A capacidade do polímero cristalizar depende essencialmente da sua composição química, em especial a estrutura molecular e sua flexibilidade. Polímeros que apresentam uma flexibilidade das cadeias e com estrutura regular são classificados como polímeros de rápida cristalização, que é o caso de PP e polietileno (PE). No caso específico do iPP a sua estrutura regular favorece a aproximação das moléculas do polímero. Já os polímeros poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (éter-éter cetona) (PEEK) são referenciados como polímeros que cristalizam lentamente devido a presença de cadeias rígidas em sua estrutura. O comportamento de cristalização depende tanto da taxa de resfriamento como do nível da tensão de cisalhamento introduzido no polímero durante o processamento (DALY et al., 1999; DALY et al., 1998).

A cristalização do PP a partir do estado fundido procede em duas etapas distintas: nucleação e crescimento. A nucleação é caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado e a do crescimento, onde essas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, crescem formando cristais. A velocidade de nucleação é definida como o número de núcleos formados por unidade

de tempo e depende não só da formação de núcleos estáveis como também da habilidade das moléculas de se rearrajarem (MANRICH et al., 1992).

O PP moldado por injeção revela uma morfologia heterogênea nas suas diversas camadas em decorrência do complexo ambiente termomecânico, onde os fenômenos térmicos e mecânicos estão fortemente acoplados. Isso decorre da intrínseca relação da viscosidade com a temperatura e taxa de cisalhamento. Assim, o ambiente termomecânico é caracterizado por apresentar elevado gradiente de temperatura e níveis de cisalhamento, associando-se diretamente com a propriedade do material (por exemplo, térmica e reológica), geometria da peça, projeto do molde e condições de processamento adotadas no processo de injeção (HOUSMANS, et al., 2009; VIANA et al., 2004). A estrutura hierárquica da morfologia do PP é constituída de camadas com diferentes características apresentando, na direção perpendicular ao fluxo (isto é, seção transversal), três camadas cristalinas distintas revelada em um microscópio ótico com luz polarizada (YU et al., 2009; DALY et al., 1998). Segundo estes autores as referidas camadas compreendem: a pele, a camada de cisalhamento ou camada de transição e o núcleo, conforme ilustrada na Figura 4.

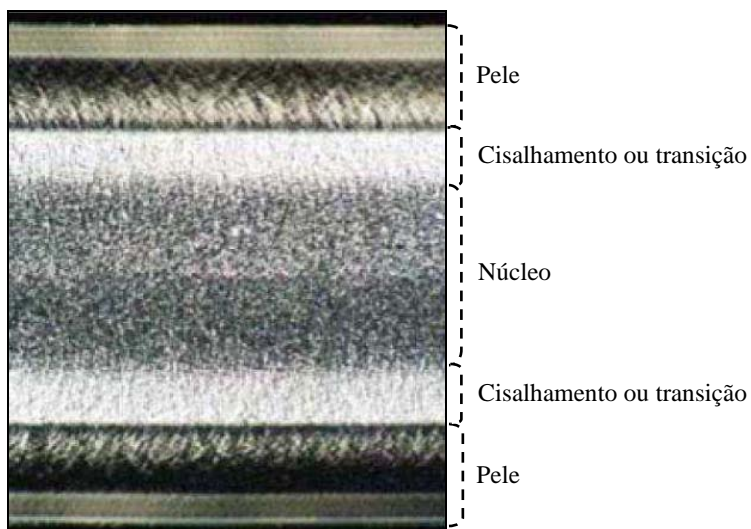


Figura 4: Estrutura morfológica de um PP moldado por injeção (adaptada de PONTES et al., 2004).

- CAMADA DA PELE

De acordo com BRITO et al. (1991) a formação da camada da pele (em inglês, *skin layer*) é controlada na fase de preenchimento e é dependente da tensão de cisalhamento e temperatura. É observada após o fundido entrar em contato com as paredes frias do molde, criando uma camada sólida congelada denominada pele (VIANA et al., 2001). O desenvolvimento da camada congelada implica em consequências imediatas como a criação de uma barreira de isolamento por conta da baixa condutividade térmica do polímero, gerando desta forma, uma

lenta taxa de resfriamento da camada interna do moldado. Um outro efeito direto é a redução do fluxo aumentando a queda de pressão para preencher a cavidade do molde (VIANA, 2004).

A pele é caracterizada por ser uma camada altamente orientada e não-esferulítica, devido ao rápido resfriamento e elevadas taxas de cisalhamento (HOUSMANS et al., 2009; YU et al., 2009; ZHU et al., 2006). A orientação molecular na camada da pele pode resultar ainda do fluxo elongacional, que orienta as cadeias poliméricas na direção perpendicular ao fluxo durante a fase de preenchimento (DALY et al., 1999). Segundo VIANA et al. (2001) e SHEN et al. (2009), a formação da pele é estabelecida pelo equilíbrio entre o tempo de resfriamento (parando assim que a temperatura de cristalização é alcançada) e o tempo de relaxação do material. Quando o resfriamento do fundido se faz rapidamente, não há tempo suficiente para as cadeias poliméricas relaxarem. É importante ressaltar que dependendo da posição onde for efetuada a análise de morfologia, ao longo da direção do fluxo, existem diferenças significativas. Por exemplo, a camada da pele próximo do ponto de injeção é formada anteriormente e sofrerá uma maior e mais forte tensão de cisalhamento em relação ao local mais afastado do ponto de injeção (YU et al., 2009; HOUSMANS et al., 2009). Assim, a espessura da pele e formas cristalinas variam ao longo da direção do fluxo (SHEN et al., 2009).

- CAMADA DE CISALHAMENTO:

A camada de cisalhamento (do inglês, *shear layer*) fica localizada entre a pele e o núcleo e é a mais importante para determinar

as propriedades induzidas pelo cisalhamento. Essa zona apresenta uma estrutura peculiar lamelar *shish-kebab*, característica da rápida cristalização de elevados fluxos de cisalhamento. O aparecimento de tal estrutura pode estar vinculado às estruturas cristalinas orientadas biaxialmente [CAVALHEIRO, 2007 ⁽¹⁾; ZHU et al., 2006; PANTANI et al., 2005]. CAVALHEIRO, 2007 ⁽¹⁾, ZHU et al. (2006) e FUJIYAMA et al. (1988) descrevem que moléculas orientadas na direção do fluxo (DF) de cisalhamento (*shish*), age como um nucleador para a cristalização de lamelas que crescem perpendicularmente ao fluxo (*kebab*), dando origem a uma orientação bimodal.

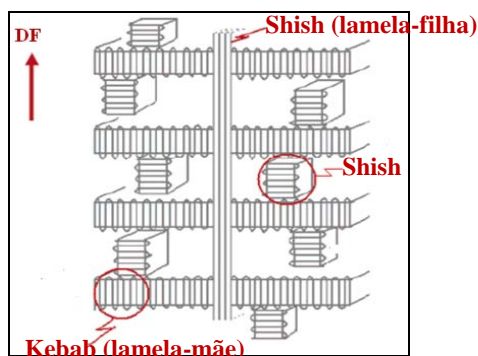


Figura 5: Desenho esquemático da estrutura *shish-kebab* de um iPP moldado por injeção (adaptada de ZHU et al., 2006).

VIANA et al. (2001) acrescentam ainda que a camada de cisalhamento é formada durante a aplicação da segunda pressão, sendo que esta apresenta forte influência sobre as propriedades mecânicas especialmente para altas velocidades de deformação.

- CAMADA DO NÚCLEO:

A menor taxa de resfriamento nas zonas mais internas do moldado, denominada como núcleo, favorece o aumento da cristalinidade com a formação de -esferulitos, promovendo um aumento da rigidez e diminuição da deformação na ruptura (VIANA et al., 2001). Além disso, como resultado do resfriamento mais lento, a orientação molecular é perdida devido ao relaxamento das cadeias poliméricas em altas temperaturas e a reduzidas tensões de cisalhamento. Assim, a camada do núcleo permanece acima da temperatura de fusão por tempo suficiente para eliminar grande parte da orientação gerada durante a fase de preenchimento (DALY et al., 1999).

OLIVEIRA et al. (2001) ampliam a discussão da morfologia do PP, ressaltando o fato desta ser sensível ao efeito das condições de cristalização. O ambiente termomecânico imposto no processo de injeção, além das condições de cristalização, faz com que o polipropileno seja uma material interessante para explorar a estreita relação de processamento-morfologia-propriedades.

2.2. CARACTERÍSTICAS DA ARGILA

A argila é uma rocha constituída por minerais denominados argilominerais. Os argilominerais, conhecidos também como filossilicatos (derivado do grego *phylon*, que significa folhas) ou silicatos lamelares, utilizados na preparação de nanocompósitos de polímero-argila frequentemente pertencem a família estrutural do tipo 2:1, do grupo das esmectitas tal como a montmorilonita, hectorita e

saponita (COELHO et al., 2007 ⁽¹⁾; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). De acordo com BARBOSA et al. (2006) apud SANTOS (1992) a preferência pela utilização do grupo das esmectitas, em especial a montmorilonita, no estudo de nanocompósitos poliméricos é atribuída a elevada capacidade de troca de cátions (CTC). A habilidade das argilas carregarem cátions trocáveis no espaçamento interlamelar é definida como a capacidade de troca catiônica (CTC) sendo expressa em miliequivalentes por 100g de argila (LIU et al., 2006; MANI et al., 2005).

A argila montmorilonita existe naturalmente na forma de tactóides composta por várias camadas empilhadas com uma típica dimensão lateral de 100-200 nm, uma espessura de camada de 1 nm e um espaçamento interlamelar de 1 nm (NGUYEN e BAIRET, 2006; MARCHANT e JAYARAMAN, 2002). A razão entre o comprimento e a espessura de cada plaqueta de argila é conhecida como razão de aspecto, que em muitos estudos demonstra o melhor desempenho das propriedades de nanocompósitos em relação ao compósito convencional. Estima-se que quanto mais separadas e dispersas as camadas da argila maior a área de superfície de interação polímero-argila e, conseqüentemente, melhores propriedades gerais (ROUSSEAUX et al., 2012). Por sua vez, dependendo das características dos argilominerais a dimensão lateral pode variar de 300 Å a vários micrometros (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Essas dimensões resultam em elevada razão de aspecto de 200-500 (MANI et al., 2005). Em outra literatura foi relatada uma razão de aspecto de 1000 (RAY e OKAMOTO, 2003). Embora a elevada razão de aspecto das nanocamadas de silicato seja ideal para o reforço, as monocamadas não

são facilmente dispersas na matriz polimérica, devido à sua preferência para formar tactóides. A dispersão dos tactóides em monocamadas discretas é dificultada pela incompatibilidade intrínseca dos silicatos hidrofilicos com polímeros hidrofóbicos (LEBARON et al., 1999)

A classificação argila é baseada em função da semelhança na composição química e na estrutura cristalina, podendo apresentar estruturas do tipo 1:1 (uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica) e 2:1 (duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica [COELHO et al., 2007 ⁽¹⁾ e MANI et al., 2005]. Segundo COELHO et al. (2007)⁽²⁾ as camadas sucessivas do tipo 2:1 de montmorilonita apresentam uma distância entre as camadas de argila ou espaçamento interlamelar de 1,54 nm ao passo que as camadas 1:1 a distância é de 0,72 nm. Desta forma, a estrutura do tipo 2:1 tem sido referenciada em diversos estudos por revelar maior espaçamento interlamelar permitindo a entrada do polímero com mais facilidade. Ainda em função da sua carga, podem ser divididas em argilas catiônica (silicato lamelar) e aniônica (TRONTO, 2006).

A estrutura cristalina do tipo 2:1 filossilicato é formada por folhas octaédricas de hidróxido de alumínio entre duas folhas tetraédricas de silicatos que formam planos bidimensionais empilhados, unidas por átomos de oxigênio comuns às folhas (Figura 6). As camadas se empilham por forças de Van der Waals, deixando entre si um espaço denominado como espaço interlamelar ou galeria, tal como indicado na Figura 6 (PAUL e ROBESON, 2008). Nesse espaço interlamelar existem os cátions trocáveis, tal como sódio (Na^+), que na presença de água permite contrabalançar/neutralizar a carga negativa gerada pela substituição isomórfica de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica e

de Al^{3+} por Mg^{2+} na folha octaédrica (NGUYEN e BAIREN, 2006; MANI et al., 2005; ZANETTI et al., 2000). Isso ocorre pois nos minerais um átomo de menor valência (Mg^{2+}) substitui um de maior valência (Al^{3+}), resultando em um excesso de carga negativa que é compensado pela adsorção de cargas positivas (Na^+) existentes na galeria (PAUL e ROBESON, 2008; MANI et al., 2005). Assim, os íons Na^+ são trocados com cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, que são adicionados para formar uma argila organofílica (CHO e PAUL, 2001).

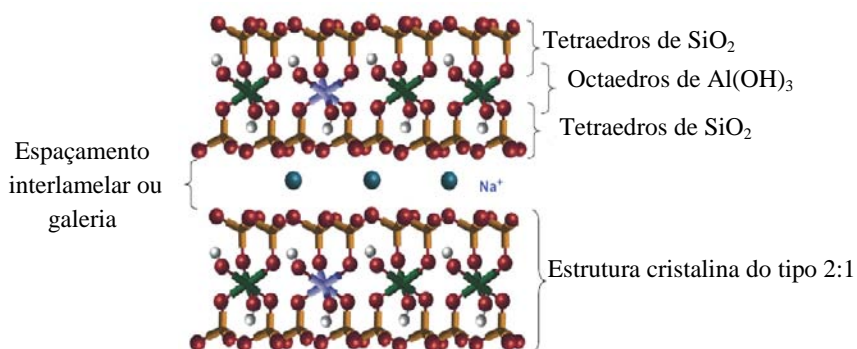


Figura 6: Estrutura da montmorilonita sódica (adaptada de PAUL e ROBESON, 2008).

De acordo com SILVA et al. (2008) apud OLIVEIRA (2005) no Brasil as reservas de bentonita atingiram uma produção de 47 milhões no ano de 2004, sendo o estado da Paraíba o maior produtor deste mineral totalizando 87%, seguido de São Paulo com 7,3%. Entretanto, após a produção, etapas subsequentes são necessárias para tornar a

argila organofílica e conferir aplicabilidade no estudo com nanocompósitos. Para efeitos de estudo de engenharia aplicada em que utiliza diretamente a argila organofílica, é essencial importar esse produto que geralmente chega ao Brasil com um custo extremamente elevado. As principais empresas que produzem argila organofílica para nanocompósitos são Southern Clay, Nanocor, Süd-Chemie e Laviosa, com as respectivas linhas comerciais Cloisite, Nanomer, Nanofil e Dellite (PAIVA et al., 2008).

A grande utilização da argila no estudo de nanocompósitos poliméricos é proeminente, devido à sua estrutura única em camadas, rica em intercalação química, alta rigidez e atuação como agente nucleante na matriz de iPP, características essas que a coloca em posição de destaque no estudo de aplicações. Além disso, a argila apresenta uma propriedade peculiar de inchamento na presença de água (Figura 7), que faz aumentar a distância entre as camadas, e, conseqüentemente, possibilitando a inserção do polímero (PAIVA et al. 2008; AMORIM et al., 2006); o elevado módulo de elasticidade que compreende uma faixa de 178-265 GPa (PAUL e ROBESON, 2008; CHEN e EVANS, 2006); e a elevada razão de aspecto (200-1000) (MANI et al., 2005; RAY e OKAMOTO, 2003). Particularmente, a argila bentonítica tem sido a mais empregada por apresentar como argilomineral predominante a montmorilonita (LEITE et al., 2006). Por outro lado, o único inconveniente da argila *in natura* é a sua natureza hidrofílica que a torna incompatível com um polímero hidrofóbico.

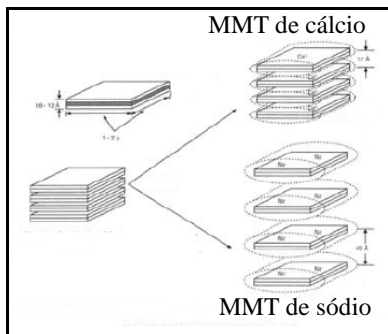


Figura 7: Hidratação das camadas da montmorilonita (MMT) de cálcio e sódio (SILVA e FERREIRA, 2008).

2.3. ADIÇÃO DE NANOARGILAS NA MATRIZ POLIPROPILENO

A adição de carga, tal como a nanoargila, na preparação de materiais poliméricos tem sido amplamente abordada na literatura por conta de suas características intrínsecas que acabam conferindo melhor desempenho das propriedades (PAIVA et al. 2008; PAUL e ROBESON, 2008; CHEN e EVANS, 2006; MANI et al., 2005; RAY e OKAMOTO, 2003). Contudo, o sucesso do desenvolvimento em termos de propriedades depende de uma série de fatores que é fortemente afetado pela interação polímero-argila estabelecida pela afinidade química/compatibilidade na interface de ambos (PASCUAL et al., 2009; NGUYEN e BAIRD, 2006). BOUMBIMBA et al. (2012) acrescentam que tal desempenho das propriedades está condicionado a fatores como a distribuição espacial das nanopartículas e arranjos das cadeias intercalantes do polímero.

O grau de interação polímero-nanoargila deve ser consideravelmente significativo a ponto de garantir uma dispersão homogênea das camadas de silicato com a formação de estruturas intercaladas ou esfoliadas. No caso de poliolefinas, tais como o PP ou polietileno (PE), a ausência de um grupo polar conduz a uma fraca interação com a nanoargila (caráter hidrofílico) devido a incompatibilidade (LIU e WU, 2001). Assim, a fraca interação impede o bom nível de dispersão que, conseqüentemente, afeta adversamente as propriedades de nanocompósitos. Por conta dessa incompatibilidade entre ambas as fases, algumas estratégias têm sido consideradas antes do método de preparação propriamente dito para obtenção do nanocompósito, que envolvem a modificação química da argila *in natura* e a adição de um agente compatibilizante.

No âmbito de aplicações em nanocompósitos poliméricos, é indispensável realizar a modificação química da nanoargila *in natura* para nanoargila organofílica ou organoargila, que em linhas gerais, envolve reações de troca iônica entre os cátions presentes no espaçamento interlamelar, tal como Na^+ , e o surfactante que contém íons de alquilamônio. Ou seja, os cátions de Na^+ presentes no espaço interlamelar da argila *in natura* são substituídos por sais de alquilamônio (Figura 8). De acordo com PAUL e ROBESON (2008) o espaçamento interlamelar para uma montmorilonita sódica tratada com um surfactante orgânico, pode ser até duas ou três vezes maior do que uma montmorilonita sódica *in natura*. A expansão da galeria varia em função do tipo de argila empregada, da concentração do surfactante bem como a metodologia de preparação do nanocompósito (PAIVA et al., 2008).

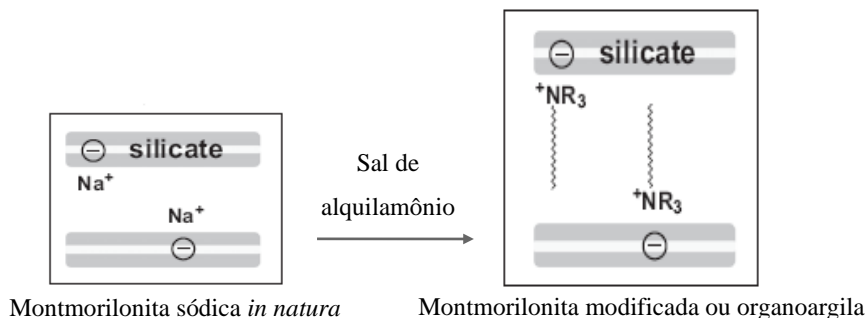


Figura 8: Adição de sal de alquilamônio em um montmorillonita sódica *in natura* [adaptada de ROUSSEAU et al. ⁽¹⁾, 2010].

A introdução de sais de alquilamônio aumenta o espaçamento interlamelar e reduz a energia superficial da argila, facilitando a separação e dispersão das camadas de silicato da argila na matriz polimérica (ROUSSEAU et al., 2012). Dois aspectos fundamentais são considerados ao promover a modificação, um refere-se a melhor compatibilidade com o polímero apolar ao tornar-se a argila organofílica, e o outro é atribuído ao aumento do espaçamento interlamelar ou galeria, de modo a facilitar a inserção do polímero nas camadas da argila (PRESCHILLA et al., 2008; NGUYEN e BAIRD, 2006; LOPEZ-QUINTANILLA et al., 2006; ZENG et al., 2005).

A abordagem mais promissora para melhorar a interação polipropileno-nanoargila, é a adição de um agente compatibilizante (molécula bifuncional) que irá atuar como uma ponte de interação entre as cadeias do polímero apolar e os grupos polares existentes na superfície da argila. Geralmente, o compatibilizante mais empregado é o PP graftizado com anidrido maleico (PPMA), denotado por PP-g-MA

ou simplesmente PPMA (PASCUAL et al., 2009; PALZA et al., 2009; KIM et al., 2007; MODESTI et al., 2006; SZÁZDI et al., 2005). De acordo com ROUSSEAU et al. (2012) e LEE et al. (2005), o anidrido maleico do compatibilizante interage com a superfície da nanoargila já modificada por interação da ligação hidrogênio entre as funções anidrido (de fato, ácido carboxílico após hidrólise) e os átomos de oxigênio. Desta forma, a polaridade introduzida pelo anidrido maleico desempenha um papel decisivo na interação com as camadas de silicato da argila (PASCUAL et al., 2009; DING et al., 2005). A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo da provável interação química entre os grupos funcionais presentes na superfície da argila e o grupo reativo do compatibilizante interfacial (PPMA).

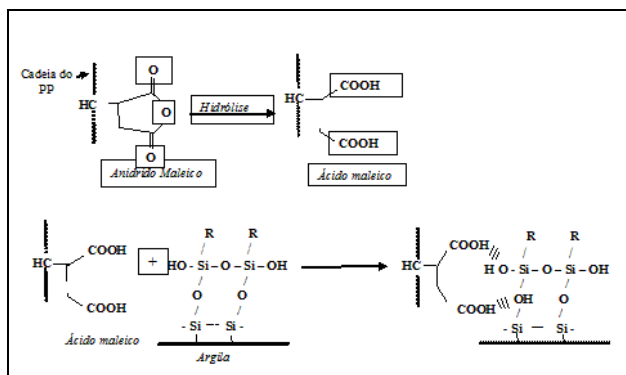


Figura 9: Esquema ilustrativo da interação química PPMA-argila.

De acordo com DONG e BHATTACHARYYA (2010) ⁽¹⁾ a introdução de PPMA em nanocompósitos de PP/argila tem grande impacto na dispersão da argila, propriedades mecânicas, estruturas

cristalinas, bem como no comportamento cristalino. Foram avaliados o efeito das diferentes quantidades de PPMA (0-20% em peso) em nanocompósitos de PP com 5% em peso de argila. A análise de MET revelou que a ausência de PPMA induz a formação de aglomerados de argila e que a adição de PPMA proporciona uma redução significativa do tamanho dos agregados de argila e múltiplas plaquetas de argila intercaladas juntamente com algumas plaquetas individuais são esfoliadas. Quando a quantidade de PPMA é superior a 6% em peso, as estruturas morfológicas demonstraram que o nível de dispersão da argila não apresenta melhora considerável. No que diz respeito as propriedades mecânicas, os autores revelaram que quantidades acima de 6% em peso de PPMA podem ser comprometidas. Em 2008 os mesmos autores contestaram o fato de aumentar indiscriminadamente a quantidade de PPMA, tendo em vista que nem sempre tende a propiciar melhoria das propriedades. GICÍA-LÓPEZ et al. (2003) citam que a resistência ao impacto é diminuída com excesso de PPMA. Contudo, HASEGAWA et al. (1998) investigaram o módulo de tensão em nanocompósitos de PP/argila e apuraram que um aumento deste foi favorecido por quantidades crescentes de PPMA até 20% em peso. A estrutura cristalina, revelada pela DRX, no estudo de DONG e BHATTACHARYYA (2010) ⁽¹⁾ destacou que na presença de PPMA observou-se o desaparecimento dos cristais β e a intensidade do pico de reflexão (040), referente aos cristais α -PP, reduziu significativamente quando a quantidade de PPMA aumentou de 3 para 20% em peso. O aumento da quantidade de PPMA faz diminuir gradativamente a temperatura de cristalização (T_C), o que significa a possível contribuição negativa no efeito da nucleação dos nanocompósitos. FRONTINI e

POUZADA (2011) referenciam o uso de masterbatches baseados principalmente em poliolefinas termoplásticas, PP graftizado com anidrido maleico como compatibilizante e incorporação de nanoargila, tornando o PP adequado para aplicações diretas com os requisitos de engenharia.

Apesar de ser utilizada uma organoargila e compatibilizante na preparação de compósitos de PP/nanoargila nem sempre é obtida uma excelente dispersão da argila, principalmente por conta da baixa estabilidade térmica do alquilamônio, que se decompõe em temperaturas de processamento. Como consequência, tem-se um colapso das camadas de silicato da argila limitando as propriedades finais. Além disso, o PPMA comercial pode conter um baixo teor de anidrido maleico que acaba limitando uma maior interação entre a argila e o compatibilizante (ROUSSEAU et al., 2012; ZHU et al., 2011). SHIRAZI e JANGHORBAN (2012) ressaltam que o uso de surfactante de alquilamônio é limitado por conta de preocupações de saúde, sendo que a concentração deste não deve ultrapassar 5 ppm. Estudo realizado por MISHRA et al. (2012) evidenciou a utilização de outros surfactantes orgânicos à base de fosfônio que são mais estáveis termicamente que o amônio. Foi reconhecido ainda que a inserção de um agente de acoplamento silano graftizado com o surfactante à base de fosfônio ou amônio propiciou um aumento da temperatura de decomposição. Tal explicação baseou-se no fato de que as ligações Si-O-Si são termicamente mais estáveis de modo a funcionar como um isolante térmico e barreira de transferência de massa para os compostos voláteis gerados durante a degradação. Contudo, geralmente esses são caros e/ou

requerem a síntese em várias etapas limitando a produção em grande escala.

ZHU e XANTHOS (2004) resumem que os principais fatores que afetam a dispersão de nanoargilas na matriz de polipropileno são: o modificador orgânico da argila, o espaçamento interlamelar inicial, a concentração do grupo funcional do compatibilizante e sua concentração total na amostra, a viscosidade ou peso molecular do polipropileno e as condições operacionais.

O trabalho pioneiro de nanocompósitos de polímero-argila foi realizado na década de 1980 pela equipe da Toyota (Japão) na preparação de nanocompósitos de poliamida 6-argila (PAIVA et al., 2008; CHEN e EVANS, 2006; MANI et al., 2005). A adição de 4% em peso da argila foi suficiente para duplicar o módulo, aumentar em mais 50% a resistência à tração, diminuir o calor de combustão em até 63%, enquanto a temperatura de distorção térmica aumentou em 100°C (NGUYEN e BAIRD, 2006). Assim, os excelentes resultados levaram ao patenteamento do processo de fabricação para ser utilizado nas partes internas de veículos automotivos em todo o mundo [DURMUS et al., 2007 e COELHO et al., 2007 ⁽²⁾].

2.3.1. NANOCOMPÓSITOS *versus* COMPÓSITOS

Tanto nanocompósitos como compósitos constituem um sistema multifásico, formados por uma fase contínua denominada matriz (polímero) e uma outra fase, referenciada frequentemente como fase dispersa. O que na verdade diferencia o nanocompósito do compósito,

na sua constituição, é a dimensão da fase dispersa sendo nanométrica e micrométrica, respectivamente (RAY, 2006).

A incorporação de cargas, tais como talco e carbonato de cálcio, em PP moldado por injeção é frequentemente referenciada em vários estudos com o propósito de aumentar a rigidez e resistência à tração, reduzir a contração de peças moldadas, ou, somente, reduzir custos do produto final. Estes materiais compreendem à classe de compósitos convencionais, designados de microcompósitos. Entretanto, uma nova classe de materiais compósitos com dimensão nanométrica, denominados nanocompósitos, tem sido alvo de extensa investigação em função das propriedades alcançadas.

De acordo com JILKÉN et al (1991) as propriedades dos polímeros com carga são determinadas por uma série de fatores, a saber: distribuição do tamanho de partícula; forma da partícula e estrutura da superfície; propriedades mecânicas da carga; composição e método de preparação; tipo de dispersão e o agente de acoplamento ou compatibilizante empregado.

Segundo ARAÚJO et al. (2007) a adição de pequenas quantidades de nanoargila modificada ($< 10\%$ em peso) em uma matriz polimérica é suficiente para promover um melhor desempenho das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, e estabilidade dimensional dos nanocompósitos em relação aos compósitos. Por outro lado, ao preparar compósitos é requerida uma alta porcentagem de carga de reforço, geralmente 40-50% em peso, para alcançar as propriedades desejadas [LEE e HAN, 2003 ⁽¹⁾]. A alta porcentagem de reforço pode causar desvantagens nas propriedades do compósito que incluem o aumento da densidade do produto, dificuldade na processabilidade

gerada por aumento da viscosidade da mistura e, consequentemente, maior desgaste do equipamento (SOUZA et al., 2006). Do ponto de vista econômico, o gasto de mais energia para a obtenção de compósitos pode comprometer muitas vezes a sua processabilidade principalmente em aplicações automobilísticas e aeroespaciais [LEE e HAN, 2003 ⁽¹⁾].

2.3.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A literatura aponta a existência de três métodos de preparação de nanocompósitos polímero-argila: polimerização *in situ*, mistura em solução e intercalação por fusão.

Na polimerização *in situ* o monômero é usado diretamente como agente de solubilização para inchar as camadas de silicato. O monômero é intercalado nas camadas de silicato e, posteriormente polimerizados dentro da galeria pela ação do calor, radiação ou iniciador pré-intercalado ou catalisadores (NGUYEN e BAIREN, 2006; ZENG et al., 2005).

Na mistura em solução é requerido um solvente apropriado que promove a solubilização do polímero e ao mesmo tempo permite inchar as camadas de silicato. Quando as camadas de silicato são dispersas em uma solução, as cadeias poliméricas intercalam e deslocam o solvente dentro da galeria do silicato. O nanocompósito é obtido com a eliminação do solvente, seja pela evaporação do solvente ou precipitação do polímero. Os inconvenientes associados aos dois métodos mencionados anteriormente são as exigências do par monômero/solvente e polímero/solvente além de ser inviável por conta

do elevado custo do solvente, sua eliminação e seu impacto sobre o meio ambiente (NGUYEN e BAIREN, 2006; ZANETTI et al., 2000).

Na intercalação por fusão, as camadas de silicato são diretamente misturadas mecanicamente com o polímero no estado fundido, acima da temperatura de fusão (T_m). Nessas condições, se as superfícies das camadas forem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, este pode penetrar no espaço interlamelar e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Neste método, a ação mecânica proveniente do cisalhamento imposto durante o processo de mistura e a difusão térmica das moléculas de polímero no espaço interlamelar ou galerias são fatores que devem ser levados em consideração. A ação mecânica depende essencialmente das condições de processamento e características reológicas do polímero, enquanto a difusão térmica é favorecida ao tornar a galeria quimicamente compatível com o polímero (GIANELLI et al., 2005).

Para uma melhor compreensão do método de intercalação por fusão, o mecanismo de dispersão e esfoliação da organoargila durante o processamento do fundido é ilustrado detalhadamente na Figura 10. As partículas de organoargila consistem de agregados de tactóides ou empilhamentos de plaquetas que após o cisalhamento ocorre a quebra dos agregados em menores tamanhos que, juntamente com a difusão permite a inserção do polímero entre as plaquetas de argila ou tactóides (PASCUAL et al., 2009; PAUL e ROBESON, 2008; FORNES et al.,

2001).

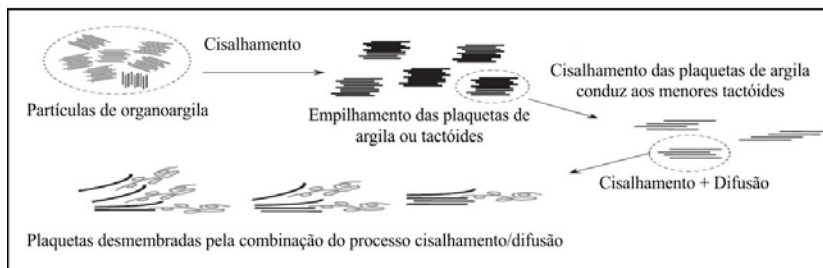


Figura 10: Mecanismo de dispersão e esfoliação da organoargila durante o processamento do fundido (adaptada de PAUL e ROBESON, 2008).

O método de intercalação por fusão vem sendo largamente adotado na preparação de nanocompósitos de polímero-argila por ser compatível com processos industriais como moldagem por injeção e extrusão. Do ponto de vista ambiental, é bastante favorável visto que não emprega a adição de solventes orgânicos (ZENG et al., 2005).

2.3.3. TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS

A natureza dos componentes e o método de preparação empregado, com as respectivas condições de processamento, são fatores relevantes que estabelecem os tipos de nanocompósitos formados a partir da dispersão das camadas de silicato na matriz polimérica (ZENG et al., 2005; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Do ponto de vista estrutural, existe a possibilidade de formação de três tipos de nanocompósitos de polímero-argila: imiscível (convencional ou microcompósito), intercalado e esfoliado, conforme ilustra a Figura 11. A estrutura de fase separada ou microcompósito é caracterizada por

permanecer com uma estrutura empilhada equivalente a da nanoargila pura, de modo que o polímero não consegue penetrar na galeria da argila (LIU et al., 2006). A estrutura intercalada é observada quando o polímero é intercalado entre as camadas de silicato, resultando numa morfologia de multicamadas bem ordenadas (ZENG et al., 2005). Quando as camadas individuais de silicato estão completamente separadas e dispersas aleatoriamente em uma matriz polimérica, uma estrutura esfoliada é obtida (NGUYEN e BAIRD, 2006). Acrescenta-se ainda que a intercalação é descrita quando o polímero e as camadas de silicato não apresentam interações suficientemente fortes, enquanto na esfoliação existe uma forte interação [LEE e HAN, 2003 ⁽¹⁾]. A literatura ressalta que a estrutura esfoliada apresenta um melhor desempenho das propriedades em relação a estrutura intercalada, devido a sua maior homogeneidade [LIU et al., 2006; NGUYEN e BAIRD, 2006; LEE e HAN, 2003 ⁽²⁾; LIM e PARK, 2001].

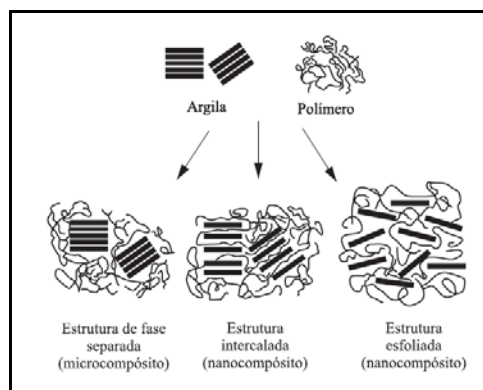


Figura 11: Representação esquemática dos diferentes tipos de estrutura de nanocompósitos de polímero-argila (adaptada de LIU et al., 2006).

A Figura 12 esclarece a partir dos difratogramas de raios-X os tipos de estrutura de nanocompósitos que são formadas em um estudo hipotético, onde são mostrados o pico característico da argila, denotado como organoargila pura, e o pico referente ao nanocompósito. A presença do mesmo pico significa que o polímero não conseguiu penetrar nas camadas da argila, sendo uma prova evidente que o microcompósito de fase separada é imiscível contendo tactóides de argila, como sugerido na Figura 12a. O nanocompósito intercalado (Figura 12b) é caracterizado pelo deslocamento do pico para ângulos menores em relação a organoargila pura e, consequentemente, mudança do espaçamento interlamelar. Tal deslocamento provoca um aumento no espaçamento interlamelar que indica a ocorrência de intercalação, assumindo que as cadeias do polímero foram inseridas na galeria. No entanto, o deslocamento para maiores ângulos pode ser atribuído à degradação do surfactante. No caso de nanocompósito esfoliado (Figura 12c) é observado a ausência do pico sendo que um alargamento do pico pode ser considerado como uma esfoliação parcial. Contudo, a literatura contesta a sensibilidade do DRX que, se for baixa, um pico existente pode não ser visualizado sendo dito erroneamente que houve uma esfoliação. Assim, a ausência de tal pico não é uma evidência conclusiva da formação de uma estrutura esfoliada, principalmente em se tratando de poliolefinas (PAUL e ROBESON, 2008). É importante ressaltar que no caso da estrutura esfoliada, picos de difração podem estar ausentes em função de um espaçamento interlamelar muito grande entre camadas (superior a 8 nm) ou por conta do nanocompósito apresentar uma estrutura desordenada (PASCUAL et al., 2009; FROUNCHI et al., 2006; NGUYEN e BAIRD, 2006; ZENG et al.,

2005; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

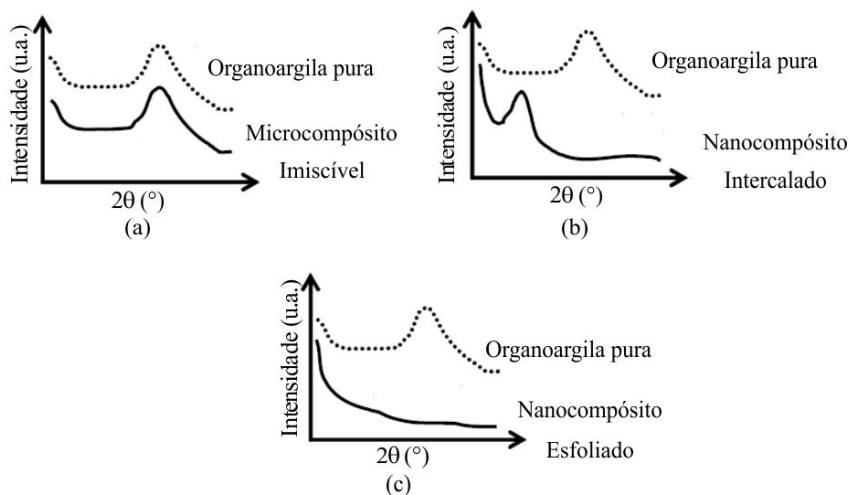


Figura 12: Difratomogramas de raios-X das diferentes estruturas formadas por nanocompósitos de polímero-organoargila – (a) microcompósito imiscível; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado (adaptada de PAUL e ROBESON, 2008).

2.3.4. PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS

Diversos estudos na literatura atribuem repetidamente que o desempenho das propriedades de nanocompósitos está intimamente relacionado com a morfologia desenvolvida durante o processamento (PAUL e ROBESON, 2008; FORNES et al., 2004). Todavia, a relação entre morfologia e propriedades, muitas vezes é difícil de ser compreendida por conta do complexo ambiente termomecânico que o

polímero fundido experimenta durante o processo de injeção (HOUSMANS et al., 2009).

O grau de dispersão da nanoargila tem um papel decisivo no estudo de nanocompósitos em termos de propriedades, que engloba aspectos gerais como características do PP e argila e, na mesma proporção, o tipo de mistura além das condições de processamento adotadas. A viscosidade do polímero, o tipo de surfactante orgânico empregado na modificação química da nanoargila, o espaçamento interlamelar inicial da nanoargila *in natura*, a concentração de grupos funcionais do compatibilizante e sua concentração total na composição final e, o tempo médio de permanência no processo de mistura são reconhecidos por atuar na dispersão e esfoliação da nanoargila (LOPÉZ-QUINTANILLA et al., 2006; ZHU e XANTHOS, 2004; CHO e PAUL, 2001). FORNES et al. (2004) complementam ainda as variáveis estruturais da nanoargila como o nível e distribuição dos sítios de troca catiônica, o tamanho médio do empilhamento das plaquetas e plaquetas individuais que compõe as camadas da nanoargila e o nível de pureza da argila. Segundo DENNIS et al. (2001) o equilíbrio ideal entre o tempo de permanência do processo de mistura e o nível de cisalhamento facilitam a esfoliação e dispersão da argila. Entretanto, o cisalhamento excessivo pode causar fraca esfoliação. O cisalhamento é considerado um fator determinante para a dispersão e esfoliação das plaquetas de nanoargila (MANI et al., 2005). O caráter reológico e termodinâmico dos materiais envolvidos também podem afetar o grau de esfoliação e, conseqüentemente, as propriedades finais do produto (CHO e PAUL, 2001).

DONG e BHATTACHARYYA (2010) ⁽²⁾ avaliaram minuciosamente em nanocompósitos de PP/argila o efeito da dispersão da argila na transferência de tensão uniaxial e mecanismo de deformação em superfícies de contorno. As tensões de tração foram muito menores em regiões da matriz de PP sem a presença de nanoargila ao passo que, os maiores valores foram obtidos em torno da área interfacial estabelecida entre a matriz de PP e a nanoargila. No entanto, é nas bordas das partículas de nanoargila que são obtidos os elevados valores de tensão devido ao fato de atuarem como locais de concentração de tensão, especialmente quando as plaquetas de nanoargila estão alinhadas com a direção de fluxo. Desta forma, a orientação das partículas de nanoargila influenciam as tensões no modo de tração unidirecional. Na prática, a efetiva transferência de tensão em nanocompósitos é reduzida em função dos diferentes graus de orientação aleatória.

LOTTI (2004), ressalta que as propriedades mecânicas das peças moldadas por injeção são resultado de uma complexa combinação da máquina de moldagem por injeção, do molde, das características do material, da morfologia desenvolvida e das condições de processamento.

Estudos demonstram que a adição de argila na matriz de PP provoca mudanças significativas no que se refere as propriedades mecânicas e térmicas. Entretanto, somente a dispersão fina e homogênea das partículas de nanoargila na matriz polimérica com a formação de uma estrutura intercalada e/ou esfoliada que é a chave para desenvolver tal desempenho (PAUL e ROBESON, 2008; MANI et al., 2005). Os resultados obtidos por PETTARIN et al. (2010) e DING et al. (2005) revelam que o aumento das propriedades mecânicas em baixa

concentração de argila (2-3% em peso) pode ser devido à dispersão uniforme das camadas de silicato da nanoargila. Concentrações maiores de nanoargila podem ocasionar aglomerados que são responsáveis pelas propriedades mecânicas inferiores. No que se refere as propriedades térmicas, o efeito nucleante da nanoargila proporciona um aumento da taxa e temperatura de cristalização em relação ao PP puro (MODESTI et al., 2006; LEI et al., 2006; DING et al., 2005). Em termos de degradação térmica, a incorporação da argila na matriz de PP favorece maior estabilidade térmica deslocando para temperaturas mais altas quando comparado ao PP puro (GOLEBIEWSKI e GALESKI, 2007; MODESTI et al., 2006).

2.4. PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Em linhas gerais, a moldagem por injeção é um processo no qual o material plástico inicialmente no estado sólido é aquecido e plastificado sendo forçado, sob pressão, a entrar na cavidade do molde que define a forma geométrica da peça a ser injetada. O material fluido preenche a cavidade e ao entrar em contato com a parede fria do molde solidifica. O processo finaliza com a extração da peça moldada (CUNHA e POUZADA, 2000).

A moldagem por injeção é uma das técnicas de processamento mais empregada para a fabricação de peças plásticas, de geometria simples e complexas, e abrange uma variedade de produtos em quase todos os ramos da indústria. É uma técnica flexível, caracterizada por apresentar elevada taxa de produção, baixo custo e boa precisão dimensional (devido ao controle do processo). Entretanto para produzir

peças de boa qualidade, o comportamento do fluxo do polímero fundido no interior da cavidade deve ser amplamente compreendido, bem como os parâmetros de processo na moldagem por injeção devidamente ajustados. Embora o processo de moldagem por injeção seja um processo aparentemente simples, existe uma complexa interação entre os parâmetros de processo e características próprias do material polimérico injetado. A combinação de todos esses fatores determina em parte a qualidade final da peça injetada (DALI et al., 1998; OZDEMIR et al., 2004; NARDIN et al. 2002). MARTINHO (2002) acrescenta ainda que a qualidade final da peça depende da etapa de concepção do projeto e fabricação do molde/peça realizada inicialmente onde estão associados os aspectos geométricos e construtivos do equipamento do molde/peça que abrange a geometria do moldado (espessura e comprimento de fluxo), o desenho e a geometria dos sistemas de alimentação e refrigeração (localização, tipo e dimensões), entre outros.

2.4.1. ETAPAS DO CICLO DE INJEÇÃO

A moldagem por injeção é um processo cíclico constituído por quatro estágios principais: plastificação, preenchimento, compactação e resfriamento com a solidificação do material na cavidade do molde e ejeção da peça moldada (VIANA et al., 2004). O ciclo de injeção abrange o intervalo de tempo entre o início de ciclos de injeção consecutivos. A Figura 13 exhibe a representação esquemática de uma máquina injetora destacando os principais constituintes.

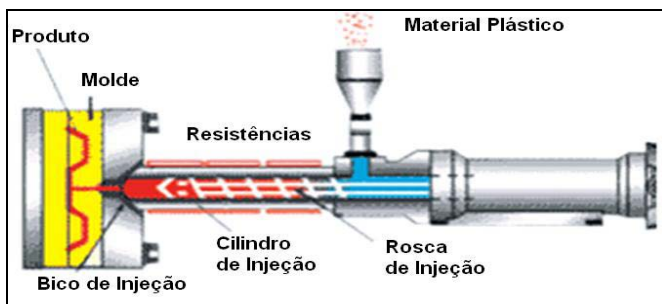


Figura 13: Máquina injetora com os principais constituintes (MOLDES E MATRIZES, 2010).

Segundo DALY et al. (1998) e CAVALHEIRO (2007)⁽²⁾ no ciclo de injeção o material sólido, geralmente na forma de grânulos, é alimentado em um funil de alimentação e arrastado por uma rosca/parafuso em um cilindro de aquecimento. O aquecimento oriundo do cisalhamento e das resistências elétricas que envolvem a parede externa do cilindro promove a fusão e plastificação do polímero. Após a plastificação o fundido é transportado desde o bico de injeção, passando pelo canal de alimentação até o total preenchimento da cavidade do molde. E para compensar a contração do polímero uma pressão de recalque é admitida na fase de compactação, atingindo um valor máximo da pressão na cavidade. Neste instante a rosca permanece avançada e quando o fundido começa a solidificar inicialmente nas proximidades do ponto de injeção (entrada), não é mais necessário o recalque e a pressão vai diminuindo dentro da cavidade. O resfriamento é finalizado no momento em que toda a extensão da peça já encontra-se solidificada sendo permitida a abertura do molde com a extração da

peça. Terminado o ciclo, uma nova peça é injetada, repetindo o ciclo descrito anteriormente até que a produção desejada seja alcançada. A Figura 14 descreve esquematicamente as fases do ciclo de injeção.

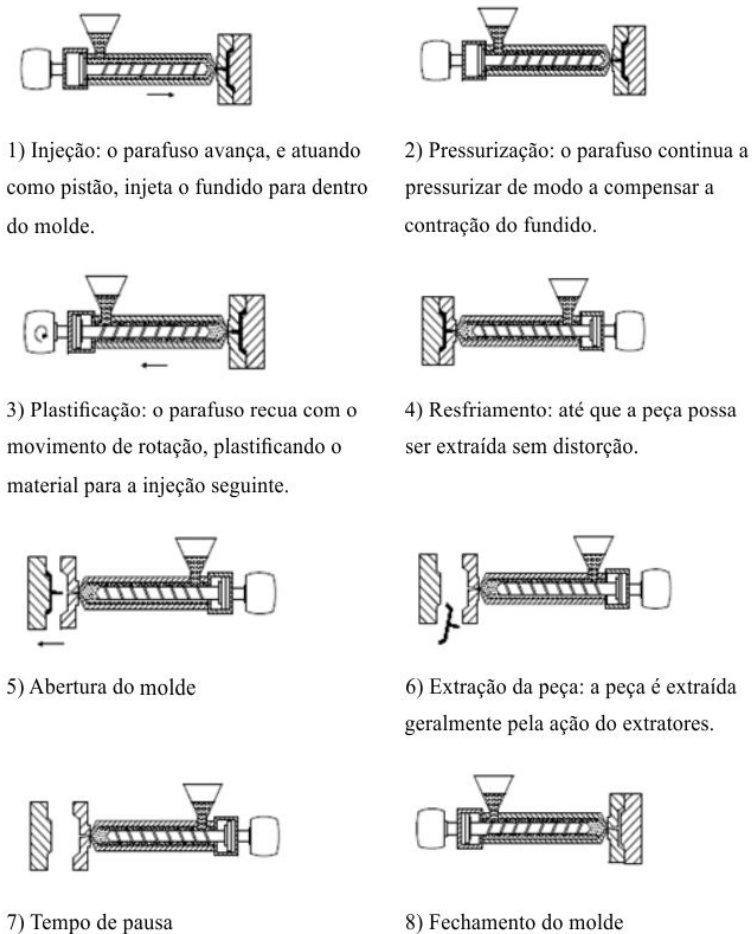


Figura 14: Fases do ciclo de injeção (adaptada de CUNHA e POUZADA, 2000).

Na fase de preenchimento, a rosca localizada dentro do cilindro empurra o polímero devidamente plastificado desde o ponto de injeção até a cavidade no molde. No decorrer do preenchimento o fundido é submetido a um complexo ambiente termodinâmico caracterizado por altas taxas de resfriamento devido a diferença de temperatura entre o fundido e o molde; elevadas tensões de cisalhamento associadas com taxas de fluxo; elevadas pressões (compressibilidade do polímero) e deformação (HOUSMANS et al., 2009; SHEN et al., 2009; VIANA et al., 2001). Desta forma, o fundido suporta tensões de cisalhamento que deformam as macromoléculas e é submetido a um choque térmico por ser injetado numa cavidade de paredes frias, ocorrendo a solidificação do material próximo às paredes da cavidade do molde com a formação das camadas congeladas, conforme ilustra a Figura 15. Neste instante o fluxo nesta região é interrompido. Como consequência direta do choque térmico, uma barreira de isolamento é formada devido a baixa condutividade térmica do polímero, provocando uma lenta taxa de resfriamento nas zonas mais internas do moldado onde ainda é observado o fluxo do polímero fundido (VIANA, 2004). A Figura 15 exibe o fluxo do material dentro da cavidade destacando as regiões antes da frente do fluxo, com a formação da camada congelada, e a outra na própria frente do fluxo, em forma de fonte (chafariz) localizada entre as camadas congeladas. Portanto, durante o preenchimento da cavidade tanto o fluxo elongacional como o fluxo cisalhante estão presentes no fundido. Além disso, a partir dessa figura é possível visualizar as curvas relativas aos perfis da temperatura, da velocidade e da taxa de cisalhamento ao longo da espessura da peça (direção transversal ao fluxo) [CAVALHEIRO, 2007 ⁽¹⁾].

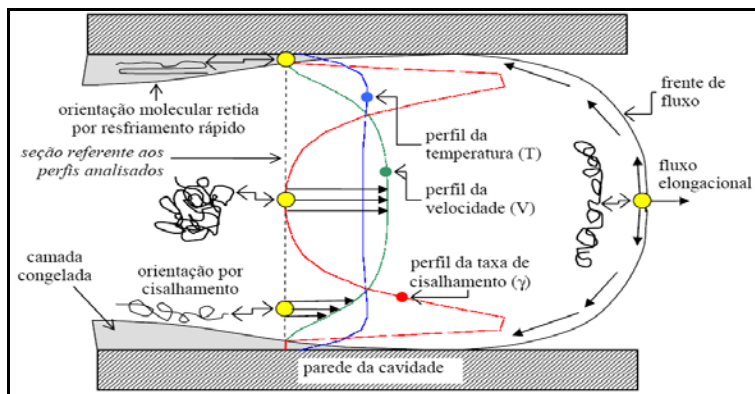


Figura 15: Interpretação do fluxo do material na cavidade do molde [CAVALHEIRO, 2007 ⁽¹⁾].

Na fase de compactação, mesmo com a cavidade do molde já completamente preenchida, é necessário adicionar mais material na cavidade para compensar a contração do fundido durante o seu resfriamento. Isso também garante que o material na cavidade não retorne para o cilindro, por conta da sua compressibilidade. É nessa fase que o preenchimento da cavidade do molde é de fato finalizado, sobretudo quando a cavidade apresenta regiões de difícil escoamento. O término dessa fase é atingido quando o ponto de injeção solidifica, a ponto de inibir o fluxo do material e revelar o ponto de maior pressão dentro da cavidade [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾; POUZADA, 2003].

A fase de resfriamento consome o maior tempo no ciclo de injeção e decorre desde o momento que o fundido entra em contato com as paredes frias do molde até que seja alcançado a temperatura adequada para que a peça possa ser extraída sem deformação. Desta forma, esta

fase engloba tanto a fase de preenchimento assim como a fase de compactação, prologando por mais tempo até a extração da peça. Normalmente, o resfriamento é realizado com água através de canais localizados no próprio molde. A duração dessa fase depende principalmente da espessura do moldado assim como do projeto do molde que prevê o tipo e localização do sistema de canais de resfriamento. Enquanto a peça é resfriada no molde, a rosca é recuada para receber mais material que é então dosado para o início de um novo ciclo [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾ ⁽³⁾; POUZADA, 2003].

A moldagem por injeção abrange uma série de parâmetros de processo que determinam as condições ideais na injeção de peças. No âmbito deste estudo é bastante apropriado descrever e definir tais parâmetros a fim de estabelecer melhor compreensão. Os parâmetros de processo sobre as quais o operador pode atuar durante o ajuste do processo de injeção incluem:

Perfil de temperaturas no cilindro, desde a primeira zona de aquecimento até à temperatura de injeção (T_{inj}): a temperatura no interior do cilindro é determinada tanto pelo calor gerado por dissipação viscosa proveniente do atrito entre o polímero e as paredes do cilindro como das resistências elétricas que envolvem a parede externa do cilindro (POUZADA, 2003). A T_{inj} é definida como sendo a temperatura com que o fundido sai do bico de injeção, a qual corresponde a última zona percorrida pelo fundido antes de entrar no molde e identificada como a extremidade do cilindro [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾].

Temperatura do molde (T_m): é um parâmetro fundamental que permite controlar a taxa de resfriamento do polímero manifestando efeito direto no processo de cristalização (CUNHA e POUZADA, 2000). Essa temperatura condiciona o tempo de resfriamento do moldado e corresponde a maior fração do tempo no ciclo de moldagem (POUZADA, 2003).

Velocidade de injeção (V_{inj}): corresponde a velocidade com que o fundido flui para a cavidade do molde durante a fase de preenchimento; apresenta relação direta com a taxa de cisalhamento [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾]. A V_{inj} ocasiona um aquecimento secundário do fundido devido ao calor que é gerado por dissipação térmica associada à taxa de cisalhamento desenvolvida no fluxo. A velocidade de injeção selecionada deve ser suficiente para garantir o total preenchimento da cavidade aliada a qualidade do produto final (CUNHA e POUZADA, 2000)

Pressão de injeção na cavidade (P_{inj}): é a pressão necessária para vencer à resistência do polímero de modo a garantir que este seja deslocado para a cavidade do molde; a pressão evolui ao longo do tempo de forma distinta a medida que o fundido percorre o caminho de fluxo. A pressão decresce até atingir o valor da pressão atmosférica, desde que o molde apresente saídas de ar apropriadas [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾].

Pressão de recalque (P_{rec}): refere-se à pressão aplicada depois do final do preenchimento da cavidade com o propósito de compensar a

contração volumétrica da peça durante seu resfriamento, compactando o fundido [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾]. Se a pressão for insuficiente, a contração não é compensada podendo ocorrer a formação de rechupes intensos ou de vazios no interior da peça (CUNHA e POUZADA, 2000).

Tempo de injeção/preenchimento: é definido como o tempo mínimo necessário para o polímero preencher a cavidade do molde; está associada com a velocidade de injeção. Portanto, quanto maior a velocidade de injeção menor será o tempo de preenchimento da cavidade (MARTINHO, 2002). Refere-se ao intervalo de tempo entre o instante em que a rosca avança até que a pressão de injeção para de atuar (HARADA, 2004).

Tempo de recalque: corresponde ao tempo necessário do fim do preenchimento até que o ponto de injeção solidifique/resfrie. Neste instante deixa de existir fluxo através do ponto de injeção, o que torna incoerente permanecer a compactação. Esse tempo corresponde ao período em que é mantido a pressão de recalque (POUZADA, 2003).

Tempo de resfriamento: é designado como sendo o período depois da fase de preenchimento, necessário para a adequada extração da peça. A peça deve ser extraída somente quando o fundido tiver sido totalmente resfriado em toda a sua extensão e a sua rigidez seja adequada (POUZADA, 2003).

Contra-pressão: corresponde a pressão que se opõe ao retorno da rosca durante a etapa de dosagem; o aumento desta pressão e da

velocidade de rotação da rosca favorece a homogeneidade do fundido que consequentemente melhora a qualidade de mistura, devido ao maior cisalhamento [CAVALHEIRO, 2007 ⁽²⁾; POUZADA, 2003].

2.4.2. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO

A utilização de um software para simulação é uma ferramenta comum para a determinação do processo de moldagem por injeção no ambiente virtual e tem sido largamente empregada na previsão e análise do escoamento do fundido para a cavidade do molde. Tal software permite o estudo do preenchimento da cavidade do molde possibilitando a identificação de peças incompletas bem como se dá o resfriamento dentro da peça, além de prever possíveis problemas ocorridos durante o processo de moldagem por injeção. Outra questão que deve ser levantada com o uso da simulação é a redução do tempo para configurar a máquina injetora. O processo de otimização em ambiente de não simulação demanda um tempo precioso antes da injeção ser iniciada (NARDIN et al., 2002).

O software de simulação faz uso do método de elementos finitos para prever o fluxo do polímero na cavidade do molde, que é descrita por regiões menores denominadas de elementos e nós (intersecção dos elementos) constituindo uma malha. Utiliza-se três nós com um formato triangular para a formação da malha (KENNEDY, 1995). Mais recentemente os softwares de simulação adotam elementos tridimensionais.

2.4.3. MOLDES DE INJEÇÃO

O molde de injeção é uma ferramenta tipicamente complexa que possibilita a conformação da peça, conferindo forma geométrica. A cavidade do molde é constituída por duas partes: o núcleo, bucha ou inserto macho, que define sua parte interna, sendo móvel e situado no lado da extração e a parte externa da peça, denominada fêmea ou cavidade, que geralmente é fixa e localizada no lado da injeção. A Figura 16 apresenta uma ilustração da configuração de um inserto macho e de um inserto fêmea evidenciando a cavidade do molde, que refere-se ao espaço vazio por onde o polímero fundido irá preencher e formar a peça. (HARADA, 2004; BRITO, 20

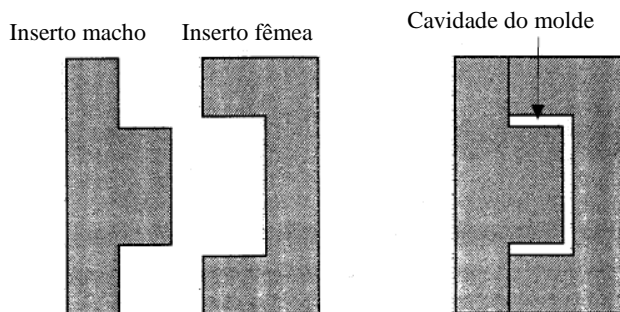


Figura 16: Configuração de um inserto macho e fêmea na definição da cavidade do molde (adaptada de BRITO, 2000).

De uma maneira geral, o molde de injeção deve ser capaz de desempenhar as seguintes funções: manter a cavidade fechada durante o tempo necessário do ciclo de injeção; permitir o preenchimento da cavidade com o fundido que é impulsionado sob pressão; facilitar o

resfriamento do fundido; promover a extração da peça com a ajuda dos pinos extratores (BRITO, 2000). Assim, o molde é constituído por sistemas funcionais de modo que este funcione de maneira a realizar uma série de operações com o objetivo de injetar peças nas condições estabelecidas. De acordo com CAVALHEIRO (2007) ⁽³⁾; MATOS (2003) e BRITO (2000) esses sistemas funcionais são:

- Sistema de centragem e guiamento cuja função é permitir o posicionamento correto do molde na máquina e assegurar o alinhamento das duas partes que compõem a cavidade do molde.

- Sistema de alimentação que conduz o material plastificado desde o bico da injetora até a cavidade do molde para o seu total preenchimento. O fundido entra no molde através do canal de injeção, passa pelo canal de distribuição, entrando na cavidade pelo ponto de injeção, ataque ou entrada.

- Sistema de refrigeração adequado para a solidificação da peça no momento da extração.

- Sistema de extração que possibilita que a peça seja retirada do molde. Para tanto, os pinos extratores ficam posicionados na parte móvel do molde, que empurra a peça.

- Sistema de escape de gases que faz com que o ar aprisionado na cavidade do molde possa ser expulso. Se a saída deste ar não for prevista, podem ocorrer falhas de material na peça.

Os moldes de injeção convencionais para termoplásticos são construídos em ligas de aço em ambas as partes que os constituem. Como o aço apresenta elevada condutividade térmica, alto módulo de elasticidade e, consequentemente, baixa deformação, elevada resistência ao desgaste, características essas que permitem a realização de milhares ciclos de injeção, entre outros atributos que conferem a sua extensa empregabilidade (MARTINHO et al., 2008; MORATELLI e COSTA, 2006). Consoante com tais características referentes ao desempenho do molde, MARTINHO (2002) admite que a seleção do aço na constituição do molde também depende das fases que englobam a sua fabricação (usinagem). Entretanto, o alto custo aliado ao longo tempo de fabricação do molde, principalmente peças de alta complexidade geométrica, podem comprometer o uso do molde convencional, a menos que a demanda de produção seja elevada, justificando tal investimento (BARETA et al., 2006; MORATELLI e COSTA, 2006).

No outro extremo, em se tratando de séries curtas de produção, há a necessidade de criar protótipos que proporcionam a diminuição de custos combinada com a redução do tempo de colocação do produto no mercado (em inglês, *time to market*) (DING et al., 2004). MICHAELI e LINDNER (2001) reconhecem que o uso de protótipos possibilita identificar deficiências na concepção de produto e a análise de ergonomia do produto. Além disso, o crescimento de produtos personalizados, que permite alterações no *design* ainda na fase de desenvolvimento, tem impulsionado novas estratégias na indústria de moldes de injeção. Neste cenário, o surgimento de moldes híbridos introduziu uma nova concepção de moldes em termos de materias

utilizados na sua constituição (MARTINHO et al., 2009; HERNÁNDEZ et al. 2005; MARTINHO et al., 2005).

2.4.4. MOLDES HÍBRIDOS: MOLDES PARA SÉRIES CURTAS

A utilização de moldes híbridos prevê a fabricação de um inserto macho intercambiável em material não-metálico (geralmente resina epóxi), obtido por técnicas de prototipagem rápida/ferramental rápido para a obtenção de protótipos. E o inserto fêmea em aço, proveniente de processos convencionais de fabricação, como exemplo a usinagem. A integração de ambas as técnicas define o conceito de molde híbrido (MARTINHO et al., 2009; MARTINHO et al., 2005; PONTES et al., 2005). A literatura descreve alguns estudos recentes que envolvem a utilização de resina epóxi com cargas metálicas obtidas comercialmente como Nekadur VG SP 5 (Altropol Kunststoffe, Alemanha) e um outro sistema de resina epóxi com fibras curtas de aço (SABINO-NETTO et al., 2008). Ou ainda composições de resina epóxi com pó de alumínio (MARTINHO et al., 2009; SILVA et al., 2009). Tais estudos comprovaram que os moldes híbridos são propícios para várias aplicações industriais desde que sejam utilizados para um número reduzido de peças.

A escolha do material empregado no inserto macho conduz a uma análise criteriosa visto que é nessa região moldante que ocorre a troca de calor e está sujeita a tensões mais elevadas. Assim, a condutividade térmica é uma propriedade fundamental no processo de moldagem por injeção que acaba afetando o tempo de ciclo de injeção, a morfologia e as propriedades das peças injetadas. Inclusive LIMA

(2002) realizou um estudo a respeito do desenvolvimento térmico de moldes híbridos utilizando inserto macho em epóxi e verificou que sua reduzida condutividade térmica é um fator determinante no tempo de resfriamento. E como consequência direta, ciclos de injeção mais longos são obtidos em relação aos moldes convencionais (em aço). O referido estudo reconhece também que o desempenho térmico está vinculado a posição e arquitetura/laioute dos canais de refrigeração. GODEC et al. (2008) e MICHAELI e LINDNER (2001) relatam que existem diferenças nas propriedades de peças moldadas em termoplástico quando se utiliza moldes convencionais e moldes híbridos de injeção. Estas diferenças decorrem principalmente na microestrutura morfológica da peça injetada, como comprovado por vários autores [MARTINHO et al., 2009; BARETA et al., 2007; CAVALHEIRO, 2007⁽¹⁾ e VILLAMIZAR, 2005] que investigaram a moldagem de PP isotático em moldes convencionais e híbridos, fabricados em resina epóxi. Desta forma, na moldagem por injeção o molde é o elemento chave e suas características têm uma influência significativa sobre as peças produzidas (SEGAL e CAMPBELL, 2001).

Mediante a baixa condutividade térmica da resina epóxi é indispensável adicionar cargas cuja finalidade é melhorar as propriedades térmicas e mecânicas (SABINO-NETTO, 2008). O estudo realizado por SABINO-NETTO (2008) foi complementado por MARTINHO et al. (2008) onde foram caracterizados os materiais dos insertos moldantes nas diferentes composições em termos de condutividade térmica e módulo de elasticidade, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades dos materiais do inserto macho com diferentes composições de resina epóxi com alumínio e fibras curtas de aço (adaptada de SABINO-NETTO, 2008 e MARTINHO et al., 2008).

Propriedades	Material do inserto macho			
	Aço	Resina epóxi	Resina epóxi/ 60% alumínio	Resina epóxi/ 15% fibras curtas de aço
Condutividade térmica ($\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	29-34	0.15-0.20	0.606	0.392
Módulo de elasticidade (GPa)	200	2-2.4	5-6	4.3-4.9

De acordo com a Tabela 1, o valor reduzido do módulo de elasticidade da resina epóxi e suas composições em relação ao aço, remete a uma avaliação cuidadosa em termos de processamento, a fim de garantir a integridade do inserto devido à baixa resistência à deformação. É exatamente esse fator que limita a quantidade de peças produzidas ao utilizar inserto macho fabricado com resina epóxi e suas composições. Por outro lado, como já mencionado, os moldes híbridos conferem custos e tempos de desenvolvimento de produto competitivos quando o objetivo é produzir pequenas quantidades de peças. BARETA et al. (2006) e MARTINHO et al. (2005) reconhecem que ao utilizar um inserto macho em compósito epoxídico o custo é geralmente menor que 40% quando comparado ao custo da ferramenta convencional em aço além do tempo de entrega ser reduzido entre duas a quatro semanas. Assim, os moldes híbridos aparecem como uma nova alternativa, e não

como uma substituição aos processos convencionais, no desenvolvimento de moldes, que dependendo da necessidade e/ou exigência do mercado, é devidamente adequado. Entretanto, é difícil um único material reunir baixo custo, rapidez no desenvolvimento, menor tempo de ciclo, assim como alta produtividade de peças.

2.5. PROTOTIPAGEM E FABRICAÇÃO RÁPIDA DE FERRAMENTAS

Na injeção de termoplásticos a etapa de fabricação do inserto macho é uma das mais críticas por essa formar a geometria da peça, quando se utiliza moldes convencionais. Nesse sentido, o surgimento da tecnologia de prototipagem rápida (em inglês, *Rapid Prototyping - RP*) está cada vez mais ganhando notoriedade no domínio do protótipo pelo fato de integrar uma nova geração de técnicas comumente conhecidas como fabricação rápida de ferramentas (em inglês, *Rapid Tooling - RT*). A técnica de fabricação rápida de ferramentas, ou ferramental rápido, tem sido desenvolvida com o objetivo de reduzir custos e tempos de fabricação do molde de injeção, além de possibilitar a obtenção de peças-protótipo semelhantes às peças finais (BARETA et al., 2008; VOLPATO e CARVALHO, 2007; SARAIVA et al., 2001).

O ferramental rápido refere-se a um número de métodos de fabricação recentes na área de manufatura auxiliada por computador (CAM – em inglês, *Computer Aided Manufacturing*) para a produção de protótipos com o projeto auxiliado por computador (CAD – *Computer Aided Design*). Desta forma, é essencial a integração das ferramentas de

manufatura e projeto auxiliados por computador no estudo de projeto e fabricação de moldes (KING e TANSEY, 2002).

As técnicas de ferramental rápido são classificadas por processos direto ou indireto que vai depender da tecnologia de prototipagem empregada. No processo direto, a ferramenta é construída diretamente usando as técnicas de fabricação rápida como exemplo a estereolitografia (SL), modelagem por fusão e deposição de materiais (FDM – *Fusion Deposition Modeling*) e sinterização seletiva a laser (SLS). Já o processo indireto utiliza a prototipagem rápida para a construção do protótipo (*master*), que será utilizado como modelo para a criação do inserto macho. Após a produção do protótipo, sucessivas etapas que incluem a fabricação de moldes em silicone para o vazamento de resina devem ser realizadas para a obtenção do inserto macho (AHRENS et al., 2007).

2.5.1. MOLDES EM SILICONE FABRICADOS POR VAZAMENTO

Os moldes em silicone, também reconhecidos como molde RTV (do inglês, *Room Temperature Vulcanization*), são usados na fabricação de insertos moldantes concebidos a partir do vazamento de resina para o seu interior, que contém o protótipo. O silicone tem sido frequentemente utilizado na fabricação de moldes por vazamento pela facilidade em copiar detalhes da geometria desejada associado ao fato de ser um material flexível o suficiente para permitir uma fácil desmoldagem do protótipo (*master*). Outras vantagens relacionadas com a sua extensa empregabilidade devem-se ao baixo custo, facilidade e

rapidez de execução. Por outro lado, apresenta um limite com relação ao número de peças produzidas, em torno de 20 a 25 peças, a depender da quantidade de detalhes da geometria igualmente do tipo de formulação do silicone. Além disso, o uso do molde em silicone não é recomendado quando no processamento se aplicam altas pressões de injeção (SILVA, 2009; VILLAMIZAR, 2005; SABINO-NETTO, 2003).

2.5.2. VAZAMENTO DE RESINA REFORÇADA COM CARGAS

O vazamento de resinas reforçadas para o interior de um molde em silicone é uma tecnologia de ferramental rápido que permite fabricar insertos moldantes utilizados na injeção de termoplásticos (VILLAMIZAR, 2005; JESUS, 2005). É considerada a tecnologia mais empregada quando se trata da produção de uma série intermediária de peças (HILTON e JACOBS, 2000). O estudo realizado por MARTINHO et al. (2005) sobre o uso das diferentes técnicas de ferramental rápido evidenciou que a fabricação de insertos moldantes utilizando o vazamento de resina epóxi é indicada para peças com geometria simples. Estima-se que o custo de produção de um molde obtido por vazamento é 40% menor quando comparado com os processos convencionais (SABINO-NETTO, 2008).

Uma das maiores dificuldades presentes na etapa de vazamento da resina é oriunda da formação de bolhas por conta do ar aprisionado no interior do material, quando realizada à pressão ambiente. Se o ar não for devidamente removido permanecerá no inserto após a cura e

acarretará pontos de falhas. Para tanto, é necessário que o vazamento da resina reforçada com cargas seja efetuado sob vácuo, a uma pressão pré-determinada, a fim de retirar as bolhas presentes no inserto macho (SABINO-NETTO, 2008).

Os sistemas de resfriamento, alimentação e extração no inserto macho podem ser produzidos diretamente no molde por vazamento ou até mesmo incorporados posteriormente pelo processo de usinagem. Assim, a incorporação desses sistemas que constituem o molde de injeção pode ser feita antes ou depois do inserto pronto, dependendo sobretudo da finalidade do estudo.

A Figura 17 exhibe detalhadamente as etapas de fabricação de insertos fêmea e macho.

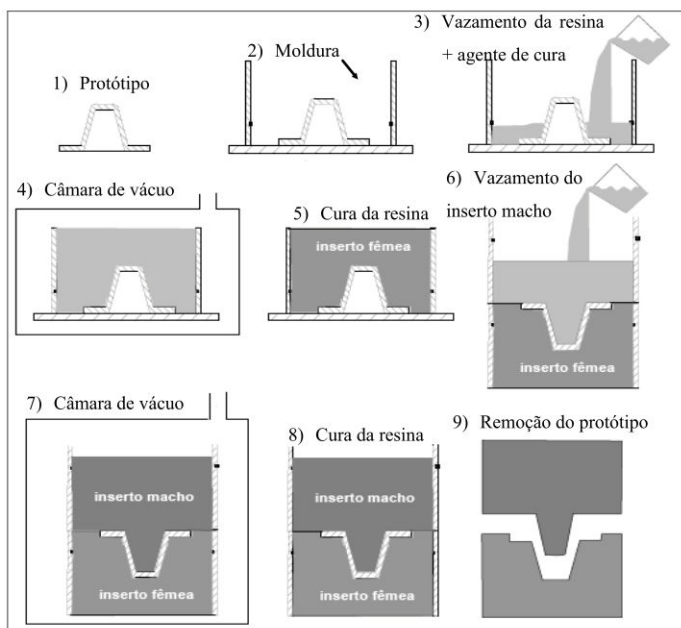


Figura 17: Etapas de fabricação de insertos fêmea e macho [adaptada de CAVALHEIRO ⁽¹⁾, 2007].

3. PLANO DE TRABALHO

3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O Laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes de Plástico Injetados (CIMJECT) da UFSC desenvolve uma linha de pesquisa voltada para a fabricação de moldes por vazamento. Estudos realizados por CAVALHEIRO (2007) ⁽¹⁾, VILLAMIZAR (2005) e JESUS (2005) mostraram a utilização macho-fêmea toda em compósito de resina epóxi com cargas metálicas. No entanto, tal configuração por conta da reduzida transferência de calor aumenta consideravelmente o tempo de ciclo de injeção que no tocante produtividade é um fator relevante. Nesse cenário, a utilização de um molde híbrido, em que apenas uma das partes é constituída de resina epóxi e carga metálica (fibras curtas de aço) e a outra parte em aço é bastante apropriada conforme relatado por SABINO-NETTO (2008). Neste referido estudo foram desenvolvidos compósitos de resina epóxi- fibras curtas de aço com diferentes proporções para a fabricação rápida de moldes de injeção por vazamento em vácuo. A proporção de 0,85-0,15 em volume de resina epóxi-fibras de aço, respectivamente, foi referenciada como a ideal em termos de condições de processamento e desempenho mecânico para construção de moldes híbridos.

O projeto da peça foi idealizado no âmbito do estudo de mestrado de LIMA (2002). O trabalho consistiu em escolher um molde normalizado na base de dados HASCO com as medidas apropriadas, de acordo com um estudo prévio das dimensões da peça após o desenho no software *Solidworks*. Na concepção do projeto do molde de injeção foi

prevista uma cavidade intercambiável que possibilita a inserção de um inserto macho juntamente com um sistema de alimentação e um sistema de refrigeração, além de um sistema de extração da peça. Foram avaliados dois *layouts* do sistema de refrigeração, um sendo convencional e o outro com canais conformáveis. Comparou-se a eficiência da transferência de calor de ambos os sistemas de refrigeração, monitorando a temperatura na interface polímero/resina em um molde epóxi e as temperaturas de entrada e saída. Os resultados revelaram que a baixa condutividade térmica da resina epóxi é um fator limitante na escolha adequada do canal de refrigeração.

3.2. OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a morfologia da peça moldada utilizando um molde híbrido em que o inserto macho foi fabricado pelo vazamento de resina epóxi-fibras curtas de aço e a adição de nanoargila na injeção de polipropileno isotático.

3.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o propósito de alcançar os objetivos específicos, o trabalho foi estruturado nas seguintes etapas:

- Simular o processo de injeção baseado em estudos prévios com moldes híbridos em consonância com testes preliminares da máquina injetora e características intrínsecas do iPP e masterbatch;

- Propor um planejamento experimental que preencha ampla janela de processamento, variando a temperatura do molde, a velocidade de injeção e a concentração de masterbatch (nanoargila);
- Injetar polipropileno-nanoargila no contexto de molde híbrido nas diferentes condições de processamento;
- Caracterizar as amostras baseada nas análises microscopia ótica com luz polarizada, difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura, reologia e análise dinâmico-mecânica;
- Avaliar os resultados obtidos com base na análise de variância (ANOVA) identificando os efeitos (linear e quadrático) e interações mais significativas com nível de significância 0,05.;

4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os elementos essenciais do trabalho que envolvem os materiais utilizados na fabricação do inserto macho e na injeção das peças, assim como a descrição da geometria da peça, o desenvolvimento do protótipo, a fabricação do molde em silicone e do inserto macho. São colocadas ainda as técnicas de caracterização do masterbatch comercial e dos compósitos do polipropileno/masterbatch antes e depois de ser injetado. Para uma melhor visualização das etapas envolvidas na obtenção e caracterização do masterbatch e compósitos é apresentado um fluxograma simplificado (Figura 18).

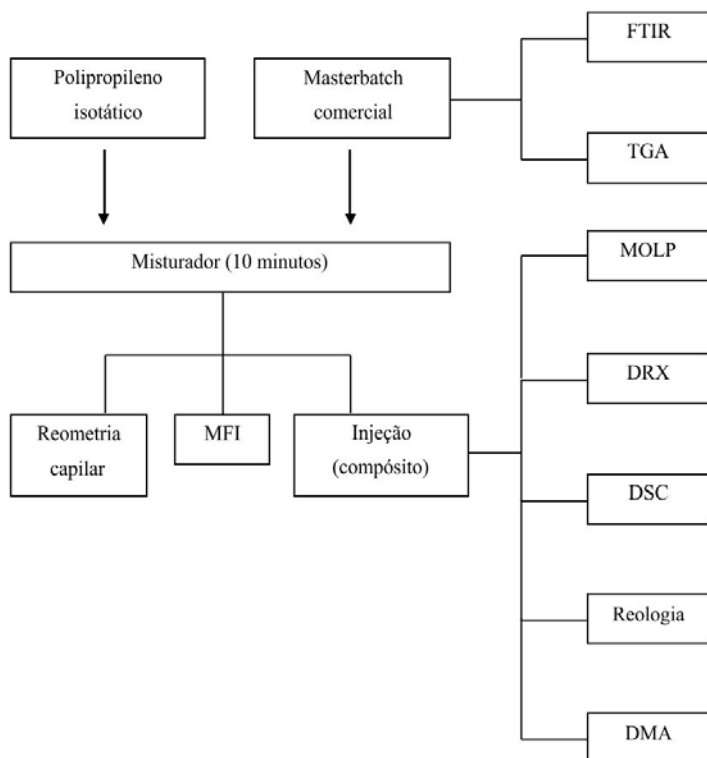


Figura 18: Fluxograma de obtenção e caracterização do masterbatch e compósitos.

4.1. SILICONE PARA A FABRICAÇÃO DO MOLDE EM SILICONE

O silicone de nome comercial Koraform A 42 e o agente de cura Koraform A 42 BW foram fornecidos pela Koraform (Alemanha). A razão de mistura indicada pelo fornecedor foi de 10 partes em peso de

silicone para 1 parte do agente de cura. Na ficha técnica destacam-se características como melhor resistência para o vazamento de resinas, excelente resistência ao corte e altamente elástico. A ficha técnica do silicone e seu respectivo agente de cura está apresentada no Anexo A.

4.2. RESINA EPÓXI E FIBRAS CURTAS DE AÇO PARA A FABRICAÇÃO DO INSERTO MACHO

A resina epóxi e o seu respectivo agente de cura foram fornecidos pela Sika (Alemanha), como o nome comercial Biresin L74. A razão de mistura foi de 100 partes em peso de resina para 17 partes do agente de cura, conforme recomendação do fabricante. A resistência mecânica máxima do material é alcançada após o tratamento de pós-cura em uma estufa com rampa de temperatura definida pelo fabricante. A ficha técnica da resina epóxi assim como as principais características do material após o tratamento de pós-cura encontram-se no Anexo B.

As fibras curtas de aço de código ML-90 foram cedidas pela Divisão de Aplicações Industriais da empresa Bombril S. A. (Brasil). De acordo com o fabricante, tais fibras foram obtidas do descarte do processo de fabricação de lã de aço contendo baixo teor de carbono (DIN 1010/1020). O material fornecido foi selecionado a partir de peneiras com malhas de 106 e 45 μm . Foram utilizadas as fibras que passaram pela peneira de 106 μm e as que ficaram retidas na de 45 μm . Tal fracionamento permite separar as fibras irregulares além de proporcionar uma maior fração de empacotamento de fibras, segundo estudo de SABINO-NETTO (2008).

4.3. POLIPROPILENO E MASTERBATCH COMERCIAL

O polipropileno isotático (iPP) utilizado na moldagem por injeção foi fornecido pela Domo Polymers (Bélgica), com o nome comercial Domolen 1100 N. Obtido na forma de *pellets*, é um homopolímero que apresenta índice de fluidez 12,0g/600 s (230°C, 2,16 Kg). A Figura 19 apresenta a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para diferentes temperaturas do iPP, extraída da base de dados do Moldex 3D.

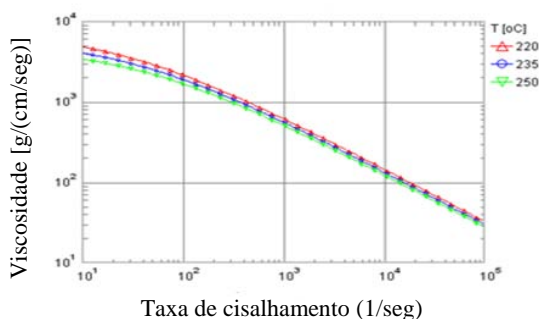


Figura 19: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento do iPP (Base de dados do Moldex 3D).

O masterbatch comercial foi adquirido da Nanocor (EUA) e consiste de iPP, nanoargila e compatibilizante para promover a dispersão da nanoargila na matriz de iPP. O fornecedor admite que o masterbatch comercial apresenta 50% em peso de nanoargila. As fichas técnicas do PP e do masterbatch comercial bem como as condições de

4.5. DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO

A partir de um modelo do *solidworks*, o protótipo foi obtido no âmbito do estudo de LIMA (2002) pelo processo de usinagem com o uso de máquinas de alta precisão conhecidas como CNC (Comando Numérico Computadorizado) e construído em ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) - Figura 21.



Figura 21: Protótipo em ABS usinado em máquina CNC.

4.6. MISTURA E CONFECÇÃO DO MOLDE EM SILICONE A PARTIR DO PROTÓTIPO

O silicone e o seu respectivo agente de cura foram pesados em um copo descartável do equipamento para o vazamento em vácuo e fixado no próprio copo do referido equipamento, na proporção recomendada pelo fabricante. Para tanto, foi utilizada uma balança eletrônica Sartorius Laboratory (Portugal) com sensibilidade de 0,01g e

capacidade de 4100g, do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. Inicialmente foi realizada uma pré-mistura manual e, posteriormente, estes foram transferidos para o copo do misturador. Para promover a adequada mistura destes componentes optou-se por empregar um misturador contendo em seu interior um agitador mecânico de alto torque (1 N.m - 85 rpm) acoplado à uma bomba de vácuo (Figura 22). A mistura realizada em vácuo permitiu a remoção de bolhas de ar que podem levar a formação de vazios no molde de silicone. A tampa do misturador possui um vacuômetro que permite assegurar que a pressão interna esteja devidamente adequada para a mistura dos componentes. A hélice do agitador mecânico é intercambiável de forma que dependendo da característica da mistura seja possível modificá-la.



Figura 22: Estufa de vácuo acoplada ao misturador empregado na mistura dos componentes.

A mistura foi iniciada no misturador a partir do momento em que a pressão foi reduzida até 100 Pa por um período de 20 minutos. Foi utilizada uma hélice do tipo âncora com 1 mm de folga no fundo e nas

laterais do copo do misturador, sendo esta suficiente para gerar uma mistura homogênea dos componentes.

O misturador acoplado à uma bomba de vácuo foi idealizado pela Pujol – Muntalà S. A. (Espanha) e montado pela Pujol – Redutores de Velocidade, Lda (Portugal). A bomba de vácuo com o equipamento de vazamento, MJI CV 96, foi produzida pela MJ Amaral (Portugal). Ambos pertencem ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

As etapas para a fabricação do molde em silicone compreenderam a preparação de uma estrutura cilíndrica sobre uma superfície plana, devidamente segurada com plasticina onde foram fixados 3 parafusos (Figura 23a). O protótipo foi apoiado sobre os parafusos (Figura 23b) tendo estes a finalidade de criar orifícios para posterior vazamento da resina carregada assim como para a remoção de bolhas. Após a colocação do protótipo sobre os parafusos foi efetuado o vazamento à temperatura ambiente do silicone com o seu respectivo agente de cura (Figura 23c). Essa estrutura foi levada para uma câmara de vácuo para eliminar as bolhas oriundas no vazamento à temperatura ambiente, seguido de cura durante 24 h à temperatura ambiente. Por conta da alta pressão dentro do equipamento de vazamento, foi imprescindível garantir que os parafusos ficassem intactos naquela posição e o protótipo devidamente apoiado sobre eles. Para tanto, fez-se o uso de uma cola super 3D para segurar essa estrutura dentro da câmara de vácuo. O molde em silicone foi removido da estrutura cilíndrica e promovido o corte deste na linha de partição e, finalmente, retirado o protótipo do interior do silicone (Figura 23d). Foi aplicado um desmoldante no protótipo a fim de garantir a retirada deste no molde em

silicone sem provocar danos à região moldante. A Figura 23e exibe o interior do molde em silicone onde será feito o vazamento da resina epóxi.

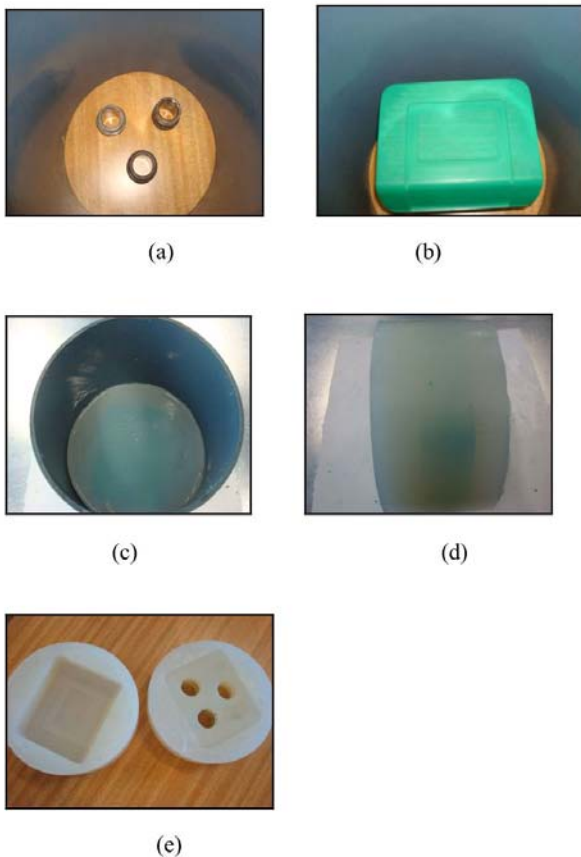


Figura 23: Etapas da fabricação do molde em silicone: (a) estrutura cilíndrica com os parafusos; (b) colocação do protótipo; (c) vazamento do silicone; (d) molde de silicone removido da estrutura cilíndrica; (e) molde em silicone cortado na linha de partição e tendo retirado o protótipo.

A estrutura cilíndrica montada para o vazamento do silicone foi preparada levando em consideração o fato de que o molde em silicone, contendo em seu interior o inserto macho, era levado para rotação no equipamento de anti-sedimentação, desenvolvido por SABINO-NETTO (2008) e disponível no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (Figura 24). Maiores detalhes da utilização deste equipamento são descritos a seguir.

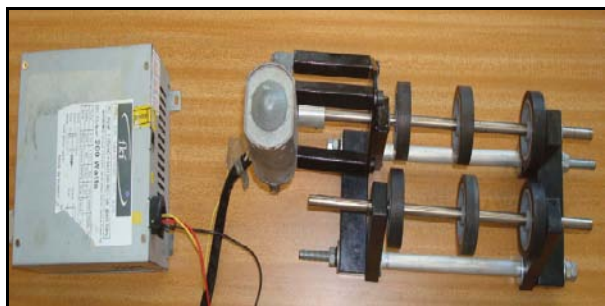


Figura 24: Equipamento de anti-sedimentação.

4.7. MISTURA E FABRICAÇÃO DO INSERTO MACHO POR VAZAMENTO EM VÁCUO NO MOLDE EM SILICONE

Antes de iniciar a mistura dos componentes foi necessário efetuar os cálculos das proporções estequiométricas referentes as quantidades de massa de resina epóxi (Figura 25a), agente de cura (Figura 25b) e carga a serem pesadas (Figura 25c). Para o preenchimento total da cavidade do molde em silicone foram utilizados 500 cm^3 de compósito (resina epóxi, agente de cura e carga).

Considerando que a fração em volume de resina epóxi/agente de cura era de 0,85 e a fração em volume de carga de 0,15 e, tendo conhecimento das suas densidades, foram determinadas separadamente as massas da resina epóxi, do agente de cura e da carga, sendo 394,47 g, 67,06 g e 585,0 g, respectivamente.

Assim como no silicone, a pesagem de cada componente foi efetuada em um copo descartável, que era fixado no copo do equipamento para o vazamento em vácuo, sendo feita uma pré-mistura manual. Posteriormente, a mistura foi transferida para o copo do misturador como mostra a Figura 26. A mistura de resinas reforçadas com cargas é acompanhada por um aumento apreciável da viscosidade, o que justifica a utilização de um agitador de alto torque. Foram empregadas as mesmas condições de mistura da fabricação do molde em silicone, salvo a velocidade de rotação que passou de 30 para 60 rpm, por conta da elevada viscosidade provocada pela adição da carga. Enquanto era realizada a mistura no misturador, foi providenciada as tampinhas em silicone para fechar os orifícios dos parafusos por conta de depois ser colocado no equipamento de anti-sedimentação. O misturador foi aberto ao finalizar a mistura, sendo esta transferida para um novo copo descartável que era acoplado ao copo do equipamento, onde o conteúdo era vertido para o molde de silicone, conforme ilustra a Figura 27a. A Figura 27b mostra a degasificação das bolhas observada no decorrer do vazamento.

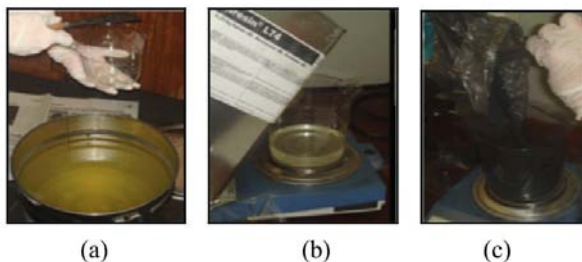


Figura 25: Pesagem dos componentes: (a) resina epóxi; (b) agente de cura; (c) carga.



Figura 26: Transferência do copo descartável fixado no copo do equipamento de vazamento à vácuo para o copo do misturador.

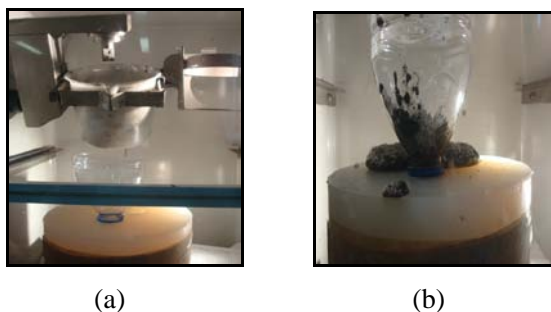


Figura 27: (a) Interior do equipamento para o vazamento em vácuo contendo o copo descartável para verter o conteúdo para o molde de silicone; (b) degasificação das bolhas.

Terminado o vazamento, a pressão interna era equilibrada até atingir a pressão externa para efetuar a abertura do equipamento de vazamento. Dando sequência, o molde em silicone contendo em seu interior o inserto macho em resina epóxi-fibras de aço era colocado para rotacionar no equipamento de anti-sedimentação, conforme ilustrado na Figura 24. O molde em silicone, contendo em seu interior o inserto macho, foi posicionado sobre os roletes dos dois eixos e a rotação se dava pela transmissão de rotação angular do eixo motor, por meio do atrito entre os roletes e o molde em silicone. A rotação do molde foi efetuada por um período de 1 h, tempo esse suficiente para aumentar a viscosidade de resina evitando assim a sedimentação da carga por ação da gravidade. A criação deste equipamento foi bastante pertinente dada a elevada densidade das fibras em relação a resina epóxi. O tempo de rotação foi definido segundo recomendação de LEITE et al. (2010).

De acordo com o fabricante da Biresin L74, a cura total da resina ocorre à temperatura ambiente durante 24 h acrescentado da pós-cura em uma estufa, com rampa de temperatura. O tratamento de pós-cura consistiu em elevar a temperatura até 60°C e deixar por 3 h, elevar novamente a temperatura até 140°C permanecendo por mais 3 h. E deixar resfriar em temperatura ambiente. Foi adotado uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/h. A estufa utilizada na pós-cura funcionava no modo programável com um controlador de temperatura Eurotherm, modelo 3216 (Reino Unido), do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

A Figura 28a mostra a imagem frontal do inserto macho evidenciando os sistemas de alimentação (ponto de injeção) e os 4 pontos de extração da peça. A Figura 28b ilustra a imagem inferior com

detalhes do sistema de alimentação, resfriamento e extração da peça, previstas inicialmente no estudo LIMA (2002). Todas as furações foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Politécnico de Leiria (Portugal). Contudo, somente através da Figura 29 é possível visualizar as furações internas com caminho do sistema de resfriamento do inserto macho exibido no *Solidworks*. A Figura 30 exhibe o *layout* do sistema de resfriamento utilizado na injeção de peças.

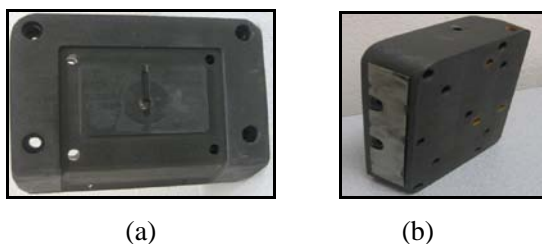


Figura 28: Inserto macho com os sistemas de alimentação, resfriamento e extração da peça: (a) imagem frontal e (b) imagem inferior.

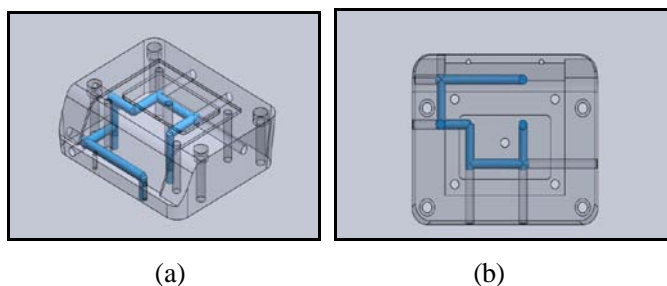


Figura 29: Representação em *Solidworks* do inserto macho evidenciando o caminho do sistema do resfriamento; (a) imagem frontal e (b) imagem inferior.

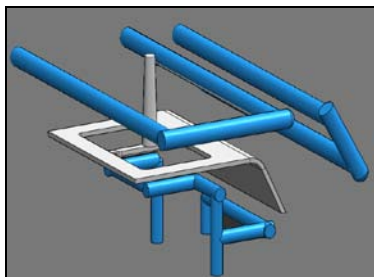
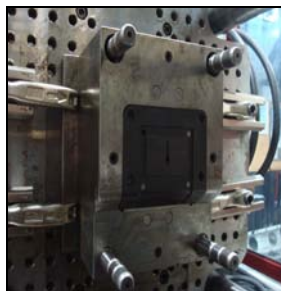


Figura 30: *Layout* do sistema de resfriamento.

O inserto macho, com as devidas furações ilustradas na Figura 28, foi encaixado na cavidade intercambiável, conforme estava previsto no projeto do molde. O molde híbrido com inserto fêmea em aço e inserto macho intercambiável em resina epóxi-fibras curtas de aço utilizado na injeção de peças neste estudo, é ilustrado na Figura 31.



(a)



(b)

Figura 31: Molde híbrido: (a) lado do inserto fêmea em aço; (b) lado do inserto macho em resina epóxi-fibras curtas de aço.

4.8. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO NO INSERTO MACHO

4.8.1. COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA (CDT)

O equipamento utilizado para a determinação do CDT foi um dilatômetro Netzsch 402 EP (Alemanha), disponível no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho. Foi realizada uma varredura de 14-140°C com uma taxa de dilatação térmica de 3°C/min. O cálculo do CDT envolve a variação do comprimento e, consequentemente, do volume em função da temperatura conforme apresenta a Equação 1:

$$\alpha(T_1, T_2) = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot C \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

$\alpha(T_1, T_2)$ = coeficiente de dilatação térmica da resina Biresin L74 (K⁻¹)

Δl = dilatação sofrida pelo corpo de prova entre as temperaturas selecionadas (mm)

l_0 = comprimento inicial do corpo de prova (mm)

T_1 e T_2 = intervalo de temperaturas selecionado para análise da dilatação dos corpos de prova (K)

Os corpos de prova foram produzidos a partir de um molde de silicone cujas dimensões foram 4 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento (l_0), especificadas pelo equipamento (dilatômetro). Foram

preparados corpos de prova em resina pura e quatro corpos de prova em resina com as fibras curtas de aço na proporção utilizada no inserto macho, tal como indicado na Figura 32.



Figura 32: Corpos de prova utilizados no ensaio de dilatação térmica.

Como exposto anteriormente, propriedades do material do inserto macho, tais como condutividade térmica e módulo de elasticidade foram determinadas por outros estudos como mostra a Tabela 1.

4.9. CARACTERIZAÇÃO DO MASTERBATCH COMERCIAL

4.9.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O espectro de FTIR foi coletado num espectrômetro Bruker, modelo Tensor 27, no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), do Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. A varredura foi realizada na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.9.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises foram conduzidas em um analisador STA 449F3 (NETZSCH Co., Germany), do Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Na condição não-isotérmica a amostra de masterbatch, com aproximadamente uma massa de 12 mg, foi submetida a uma faixa de temperatura de 35 a 950°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 70 mL/min. Já na condição isotérmica foi fixada uma temperatura de 220°C, em atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 70 mL/min por 10 min.

4.10. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INJETADO (iPP/MASTERBATCH COMERCIAL)

4.10.1. ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

As análises foram efetuadas em amostras contendo iPP puro e iPP com diferentes concentrações de masterbatch comercial (2, 6 e 10%). O ensaio do índice de fluidez foi realizado, no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, em um plastômetro Melt Flow Ceast modelo 6542 (Alemanha) a uma temperatura de 230°C, carga de 2,16 kg e tempo de corte de 10 s, conforme previsto na norma ASTM D1238. Os resultados do índice de fluidez expressam a razão entre tempo de referência em segundos (intervalo de tempo entre 2 cortes que definem um segmento extrudado)

e a média massa dos 10 segmentos extrudados obtido em gramas pelo intervalo de tempo entre 2 cortes que definem um segmento extrudado em segundos (Equação 2). Os valores de MFI foram expressos em g/10 minutos.

$$\text{MFI (T, M)} = s \times m/t \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

T = temperatura do ensaio (°C).

M = carga aplicada (kg).

s = tempo de referência [tempo escolhido ao qual são referidos os intervalos de tempo entre dois cortes que definem um tarugo (s)].

4.10.2. REOMETRIA CAPILAR

As determinações das curvas de fluxo (viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento) para o iPP puro e suas composições com masterbatch (2, 6 e 10%) foram efetuadas em um Reômetro Capilar Rosand RH10 da Bohlin Instruments (Reino Unido), equipado com uma matriz de L/D (comprimento/diâmetro) de 8,16 e com diâmetro de barril de 1 mm com taxas de cisalhamento variando de 10^2 até 10^4 s^{-1} a uma temperatura de 220°C. As correções de Bagley foram aplicadas aos dados obtidos, onde foi efetuada a média de 2 determinações. As análises foram feitas no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

4.11. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO

Foram realizadas simulações do iPP puro, cadastrado na base do Moldex 3D, adotando o modo perfil taxa de fluxo que permite trabalhar com diferentes velocidades de injeção associados aos seus respectivos tempos de injeção. Neste estudo foi previsto as etapas de preenchimento, resfriamento e recalque. A simulação do processo de injeção foi realizada no software Moldex 3D v. 9.1 (Core Tech System, Taiwan), do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. O método de elementos finitos usado neste software descreve claramente o fluxo do polímero no interior da injetora.

As etapas iniciais da simulação envolvem a criação de um modelo sólido feito no *Solidworks* e exportado via formato IGES; geração da malha na peça com os sistemas de alimentação e refrigeração, e por último a importação dessa malha para o Moldex 3D. As etapas subsequentes incluem a seleção do material polimérico, estabelecimento das condições de processamento, escolha do tipo de análise, corrida propriamente dita e a visualização dos resultados. Neste estudo foi fundamental separar por meio de uma caixa o inserto fêmea que era em aço e o inserto macho constituído de resina epóxi e fibras curtas de aço, para que pudesse ser efetuado corretamente a simulação.

Um estudo mais minucioso no Moldex 3D possibilitou inserir na malha da peça 10 sensores ao longo da espessura da peça com uma distância de 0,20 mm entre eles e localizado na meia altura da peça. Com isso, foi determinada a taxa de cisalhamento no final da etapa de preenchimento do molde. Nestas simulações foram adotadas somente condições de temperatura do molde e velocidade de injeção

diferenciadas para saber exatamente a influência destas nos parâmetros avaliados.

4.12. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental estatístico permite maximizar informações úteis do efeito de interesse (resposta) realizando um número reduzido de experimentos. As condições experimentais são obtidas de um delineamento estatístico e os resultados avaliados usando a Análise de Variância (ANOVA). Essa ferramenta de análise de dados permite estudar o efeito (linear e quadrático) e as interações mais significativas. O nível de significância de cada efeito é estimado através do nível p .

Utilizando o software STATGRAPHICS Centurion foi proposto um delineamento do tipo central composto rotacional o qual é constituído de três partes:

- Uma parte fatorial (ou cúbica) 2^K ($K=3$ fatores) referentes aos níveis -1 e 1, referentes aos pontos (1; 1; 1), (-1; 1; 1), (1; -1; 1), (-1; -1; 1), (1; 1; -1), (-1; 1; -1), (1; -1; -1), (-1; -1; -1);
- Uma parte axial (ou em estrela) $2k$ ($K=3$ fatores) referentes as distâncias $-\alpha$ e α , referentes aos pontos (1,682; 0; 0), (-1,682; 0; 0), (0; 1,682; 0), (0; -1,682; 0), (0; 0; 1,682), (0; 0; -1,682);
- Um ponto central, referente ao ponto (0;0;0).

Com base no delineamento composto central foram realizadas as combinações apropriadas dos três parâmetros (x_1 = temperatura do

molde – T_m , x_2 = velocidade de injeção – V_{inj} , e x_3 = concentração de masterbatch – C_M), em cinco níveis de variação. Os níveis de cada parâmetro são estabelecidos a partir da simulação no Moldex 3D e recomendações da ficha técnica dos materiais. Os testes preliminares na máquina injetora revelaram a possibilidade da variação destes níveis para a obtenção de peças isentas de defeitos. Apesar dos limites dos níveis do iPP puro, obtidos na simulação, não serem consoantes com realidade experimental que utiliza iPP com nanoargila, tal estudo foi útil para obter condições aproximadas para preencher a peça. Por isso, testes iniciais na injetora foram realizados com a maior concentração de masterbatch e em condições extremas para auxiliar na escolha dos níveis.

A Tabela 2 apresenta os níveis codificados e não codificados usados na moldagem por injeção para a construção do planeamento experimental.

Tabela 2: Parâmetros avaliados com os respectivos níveis codificados e não-codificados usados na moldagem por injeção.

Parâmetros avaliados	Níveis codificados 1				
	1	2	3	4	5
	Níveis codificados 2				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
	Níveis não-codificados				
T_m (°C)	40	45	50	55	60
V_{inj} (mm/s)	40	60	80	100	120
C_M (%)	0	2	6	10	12

Os limites da T_m (40-60°C) foram estabelecidos em função da experiência de trabalhos anteriores realizados com moldes híbridos. Um amplo estudo realizado por MARTINHO et al. (2008) revelou um intervalo de T_m bastante apropriado ao utilizar molde híbrido. Os níveis da $V_{inj.}$ foram baseados nos resultados de simulação via Moldex e na capacidade da máquina injetora. A $V_{inj.}$ mínima (40 mm/s) foi definida como a menor velocidade considerando que a peça foi completamente preenchida. A $V_{inj.}$ máxima (120 mm/s) foi determinada pela capacidade da máquina injetora. Essa variação considerável da $V_{inj.}$ pode revelar aspectos fundamentais da dispersão da argila na matriz de PP devido a estreita relação com a taxa de cisalhamento. Tendo em vista que a $V_{inj.}$ foi um parâmetro avaliado, consequentemente, o tempo de injeção sofreu variação de acordo com cada condição estabelecida. Isso porque o tempo de injeção refere-se ao tempo necessário para preencher a cavidade do molde, logo, é uma medida direta da $V_{inj.}$

A variação dos níveis da C_m foi estipulada com base na ficha técnica do masterbatch comercial que prevê a faixa de 8-12% para o melhor desempenho das propriedades mecânicas assim como trabalhos referenciados na literatura. Em função disto, os níveis da C_M variou de 0% (iPP puro sem masterbatch comercial) – 12% (iPP com a maior concentração de masterbatch).

A escolha dos parâmetros de processo (temperatura do molde e a velocidade de injeção) para montar o planejamento experimental baseou-se no fato de que estes são um dos que mais afetam a morfologia do iPP. A diferença entre a temperatura de injeção e a temperatura do molde determina a taxa de resfriamento, que tem influência direta na morfologia por conta das moléculas apresentarem ou não tempo

suficiente para rearranjar a sua estrutura cristalina. A velocidade de injeção está associada com taxa de cisalhamento, o que justifica a avaliação desta no estudo em questão. O efeito do masterbatch também foi avaliado por apresentar diferentes comportamentos em função de sua concentração, como demonstrado em diversos estudos referenciados na literatura. Até mesmo porque estudos revelam que existe um limite de concentração de argila conjugado com outros parâmetros que conferem as tais melhores propriedades.

As quinze condições experimentais foram definidas segundo o planejamento experimental com auxílio do software Statgraphics Centurion XV (StatPoint Technologies, Inc., United States), conforme mostra a Tabela 3. Utilizou-se os códigos PN para polipropileno nanoargila e PP para polipropileno puro com os cinco níveis codificados 1, 2, 3, 4 e 5 referentes a temperatura do molde, velocidade de injeção e concentração de masterbatch, respectivamente.

Ao estabelecer os parâmetros de processo avaliados com seus respectivos níveis, e a matriz com as condições experimentais, as peças foram injetadas.

Tabela 3: Matriz com condições experimentais utilizadas na moldagem por injeção.

	Identificação 1	T_m		$V_{inj.}$		C_M		Identificação 2
		Nível codificado	Nível não- codificado (°C)	Nível codificado	Nível não- codificado (mm/s)	Nível codificado	Nível não- codificado (%)	
1	PN 444	+1	55	+1	100	+1	10	PN 55/100/10
2	PN 244	-1	45	+1	100	+1	10	PN 45/100/10
3	PN 424	+1	55	-1	60	+1	10	PN 55/60/10
4	PN 224	-1	45	-1	60	+1	10	PN 45/60/10
5	PN 442	+1	55	+1	100	-1	2	PN 55/100/2
6	PN 242	-1	45	+1	100	-1	2	PN 45/100/2
7	PN 422	+1	55	-1	60	-1	2	PN 55/60/2
8	PN 222	-1	45	-1	60	-1	2	PN 45/60/2
9	PN 533	+1,682	60	0	80	0	6	PN 60/80/6
10	PN 133	-1,682	40	0	80	0	6	PN 40/80/6
11	PN 353	0	50	+1,682	120	0	6	PN 50/120/6
12	PN 313	0	50	-1,682	40	0	6	PN 50/40/6
13	PN 335	0	50	0	80	+1,682	12	PN 50/80/12
14	PP 331	0	50	0	80	-1,682	0	PP 50/80/0
15	PN 333	0	50	0	80	0	6	PN 50/80/6

4.12. MOLDAGEM POR INJEÇÃO

As peças foram injetadas em uma máquina injetora Ferromatik Milacron K85 de 850 kN de força de fechamento e rosca com 40 mm de diâmetro, pertencente ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. A Tabela 4 mostra os parâmetros fixos adotados na injeção de todas as peças. Essas condições foram ajustadas mediante ao estudo de simulação bem como experiências com a injeção de moldes híbridos. Foram descartadas as dez primeiras peças de cada

condição estudada para garantir a estabilização do processo e injetadas um total de 35 peças.

Tabela 4: Condições de processamento adotadas na injeção das peças.

Parâmetros	Valores	
Temperatura das zonas de aquecimento	Zona 1	150°C
	Zona 2	170°C
	Zona 3	190°C
	Zona 4	210°C
	Zona 5	220°C
Pressão de injeção	25 MPa	
Pressão de recalque	20 MPa	
Tempo de recalque	10s	
Tempo de resfriamento	55s	

A temperatura de injeção (T_{inj}) indicada na Tabela 4 corresponde a temperatura da última resistência de aquecimento (zona 5) localizada no bico de injeção. A T_{inj} é determinada tomando como referência a janela de processamento admissível para o polipropileno (200 – 290°C) que depende do *grade* do material. Outra questão relevante na determinação da T_{inj} é a ficha técnica do masterbatch comercial que recomenda uma temperatura de processamento inferior à 240°C (Anexo C) possivelmente por conta da degradação térmica do sal utilizado na modificação química da argila. Mediante ao exposto, a T_{inj} assumiu um valor fixo de 220°C para todas as condições estudadas. É importante ressaltar que ao trabalhar com baixa T_{inj} , o fundido torna-se mais viscoso e flui com mais dificuldade para a cavidade do molde, e, conseqüentemente, é necessária maior pressão de injeção (P_{inj}). Em

contrapartida, quando aumenta-se a T_{inj} , a tendência é utilizar menor P_{inj} . Utilizar uma baixa P_{inj} de certa forma é relevante principalmente quando se trabalha com moldes híbridos devido a sua baixa resistência a deformação, garantindo dessa forma, a integridade do inserto macho. A P_{inj} foi ajustada em consonância com os estudos realizados por LIMA (2002) e de simulação.

Para o preparo do nanocompósito, inicialmente foi efetuada uma mistura mecânica do iPP com masterbatch nas referidas proporções, em um misturador por um período de 10 minutos, para promover uma melhor homogeneização da mistura antes de ser injetado.

Como foi empregada diversas condições experimentais por segurança as primeiras 10 peças injetadas foram descartadas. Após a injeção das 35 peças estas foram identificadas e pesadas realizando o controle de massa cujo objetivo foi verificar a reprodutibilidade do ciclo de injeção. Tal controle foi efetuado por pesagem em uma balança analítica Scaltec SBC 51 (Alemanha) com capacidade de 4100g e precisão 0,001g. A Figura 33 exibe como exemplo da condição 1 (PN 444) a variação de massa versus o número de peças injetadas, delimitando o limite superior e o limite inferior. As peças utilizadas para os ensaios de caracterização foram selecionadas baseadas nesse critério de análise entre os limites.

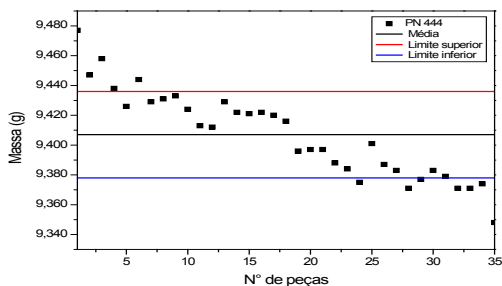


Figura 33: Controle de massa versus número de peças injetadas.

4.13. CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS INJETADAS

Após selecionar as peças injetadas com base no critério exposto no ítem 4.12., foi efetuado nas laterais um corte com serra de fita DeWalt DW876. A Figura 34 exibe a localização do corte e a preparação da peça para os ensaios de caracterização, sendo assinalado DF na direção do fluxo e DT na direção transversal ao fluxo. Conforme evidenciado anteriormente na Figura 20, todas as análises foram avaliadas na meia altura da peça. Os cortes da peça foram feitos no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

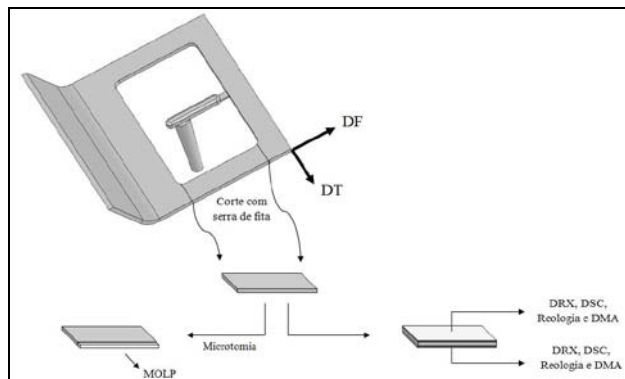


Figura 34: Corte e preparação das amostras para os ensaios de caracterização.

Para a análise da MOLP foi efetuado um corte na DT de forma que fosse avaliada a morfologia ao longo da espessura da peça. No caso das análises de DRX, DSC, Reologia e DMA a avaliação para o ensaio de caracterização foi feita na DF. Por ser um molde híbrido as análises foram realizadas em ambos os lados, sendo o aço identificado como A e a resina como B.

4.13.1. MICROSCOPIA ÓTICA COM LUZ POLARIZADA (MOLP)

As micrografias foram obtidas com uma câmara LEICA DFC 280 acoplada ao Microscópio Ótico com Luz Polarizada, no modo transmissão, da marca Olympus BH-2 (Tokyo, Japão), pertencente ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

Para efeitos de medidas de espessura da pele foi utilizada uma ocular de 2,5x e objetiva de 4,0x, obtendo ampliações de 10 vezes. No entanto, para a análise de cada camada separadamente (pele-núcleo-pele) foi empregada uma ocular de 2,5x e objetiva de 10,0x, obtendo ampliações de 25 vezes.

Para a observação no microscópio, as amostras foram microtomadas à meia altura da peça na direção transversal (DT) ao fluxo em um micrótomo Anglia Scientific Model 0325 (Cambridge, Reino Unido), disponível no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho. As finas seções de aproximadamente 10 μm foram colocadas entre uma lâmina e lamínula de vidro e imersas em bálsamo do Canadá, que apresenta um índice de refração similar ao do vidro, como ilustra a Figura 35. Foi necessário efetuar um aquecimento prévio (*hot stage*) para propiciar maior fluidez do bálsamo.

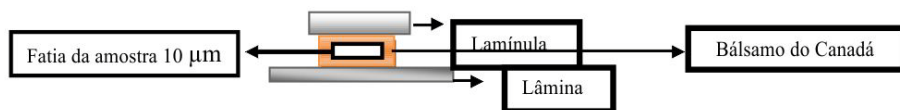


Figura 35: Representação da montagem em lâmina de uma amostra com 10 μm de espessura.

4.13.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação K do cobre com comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ no modo reflexão, tensão de 40kV, corrente de 40 mA, no

intervalo de 2θ de $1,5^\circ$ a 40° e passo de $0,01^\circ/\text{min.}$, pertencente ao Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia. Foram realizadas duas análises para cada amostra, uma referente ao lado do aço e a outra do lado da resina.

Empregada na caracterização morfológica a difração de raios-X foi realizada para avaliar o grau de intercalação e/ou esfoliação da argila (ângulos de $2\theta < 10^\circ$) em relação ao masterbatch que continha a nanoargila, sendo calculada a distância basal das amostras aplicando a Lei de Bragg descrita na Equação 3.

$$n \lambda = 2 d_{001} \sin \theta \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

n = ordem de reflexão ($n = 1$).

λ = comprimento de onda do raio-X (nm).

d_{001} = distância basal ou distância interlamelar referente os planos cristalográficos (nm).

θ = ângulo entre os planos.

Alterações do polimorfismo do iPP sob diferentes condições de processamento e concentração de masterbatch, no intervalo de $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$, foi elucidada identificando as fases cristalinas do iPP (α , β e γ) com os seus respectivos planos cristalinos. Para isso, foi empregado o software PeakFit v. 4.06 e o OriginPro v.8.0, para a deconvolução dos difratogramas separando as contribuições dos picos cristalinos e halo-amorfo. As etapas subsequentes foram:

- Importação dos dados originais para o PeakFit v.4.06;
- Seleção gráfica dos dados, removendo, se necessário, trechos irregulares no início da curva;
- Determinação da linha base mais apropriada e subtração da área abaixo da mesma em relação ao restante da curva;
- Determinação automática da segunda derivada dos dados importados, por meio da função “Method II – Second Derivative”;
- Ajuste manual dos picos conforme a função “Pearson VII Area” (funções pseudo-Voigt que combinam linearmente gaussianas e lorentzianas);
- Ajuste automático numérico dos picos conforme a função “Fast Peak Fit with Numerical Update”, visando obter curvas com valores de $R^2 > 0,9900$;
- Determinação do halo amorfo, traçando-se uma curva ajustada em pontos apropriadamente escolhidos sobre o difratograma, sendo estes pontos os vales entre os picos cristalinos;
- Cálculo automático da área do halo amorfo (A_h) e das áreas dos picos de difração dos planos cristalinos (A_c), pela integração das áreas formadas entre a curva ajustada e a linha base;
- Determinação automática do ângulo 2θ , da altura máxima e da largura média de cada um dos picos do difratograma;
- Exportação dos dados para o OriginPro v.8.0;
- Plotagem dos dados exportados e edição final do difratograma;

4.13.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

No processo de injeção, os eventos de fusão e cristalização procedem em um ambiente continuamente variável e, em função disso, as análises de DSC no modo fluxo de calor foram conduzidas em condições não-isotérmica em um equipamento DSC da TA INSTRUMENTS modelo Q100, disponível no Laboratório de Materiais Poliméricos do Instituto Nacional de Tecnologia. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 6 ± 1 mg sob atmosfera inerte de nitrogênio com uma vazão de 20 mL/min. A calibração foi efetuada com padrão de Índio metálico. O programa de temperatura definido no DSC foi avaliado em uma faixa de temperatura entre 30 e 200°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min onde foi detectado a T_f e a ΔH_f e posteriormente foi realizado um resfriamento até 30°C com uma taxa de resfriamento de 10°C/min sendo registrado a T_c . As medidas foram obtidas na primeira corrida para que fosse avaliado as diferentes condições de processamento de tal forma que a história térmica do material não foi apagada.

O cálculo do grau de cristalinidade (X_c) foi determinado a partir da Equação 4.

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

ΔH_f = entalpia de fusão da amostra (J/g).

ΔH_f^0 = entalpia padrão de fusão para o PP 100% cristalino (209 J/g) (CANEVAROLO, 2003).

4.13.4. REOLOGIA

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro Modular Thermo Electron Corporation, modelo HAAKE MARS (Modular Advanced Rheometer System) versão Rheowin 3.40, do Laboratório de Materiais Poliméricos do Instituto Nacional de Tecnologia. A análise de varredura de deformação foi conduzida em uma faixa de deformação de 0,1-100%, com frequência fixa de 1 Hz e a varredura de frequência foi realizada na faixa de frequência angular de 1-100 rad/s e com amplitude de deformação de 1%, sendo ambas feitas a uma temperatura de 220°C.

4.13.5. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um DMA da TA Instruments modelo Q800, disponível no Laboratório CIMJECT do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para os ensaios dinâmicos foram utilizados uma frequência de oscilação de 1 Hz, deformação de 0,5%, taxa de aquecimento de 3°C/min. e faixa de temperatura de -50°C a 120°C. Para os ensaios quase-estáticos fixou uma temperatura de 30°C até uma força máxima de 18N, aplicando uma taxa de 2N/min. A garra utilizada nos ensaios mecânicos foi de flexão em dois pontos (*single cantilever*). De acordo com a especificação do tipo de garra, os corpos de prova injetados foram cortados nas laterais de acordo com a Figura 33 com dimensões 35 (comprimento) x 10 (largura) x 2 (espessura) mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO NO INSERTO MACHO

5.1.1. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA (CDT)

O conhecimento do coeficiente de dilatação térmica (CDT) foi essencial para complementar a base de dados do software de simulação de injeção Moldex 3D. Inicialmente foi realizada a calibração do equipamento utilizando o corpo de prova de resina epóxi pura (Biresin L74) cujo coeficiente de dilatação térmica foi especificado pelo fabricante, no valor de $6,45 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Aplicando a Equação (1), a constante de calibração (C) é dada por:

$$6,45 \times 10^{-5} = \frac{17}{50} \cdot \frac{1}{373,15 - 323,15} \cdot C$$

$$C = 9,4 \times 10^{-3}$$

A constante de calibração foi aplicada nos cálculos referentes ao CDT dos 4 corpos de prova contendo resina epóxi com fibras curtas de aço. A Tabela 5 mostra o CDT para os 4 corpos de prova avaliados. O comprimento inicial (L_0) foi de 50 mm com variações de temperatura de 373,15K (100°C) e 323,15K (50°C).

Tabela 5: Coeficiente de dilatação térmica da resina epóxi com fibras curtas de aço na proporção 85/15.

Corpos de prova	1	2	3	4
Deslocamento (Δl) - mm	10	7,5	7,0	8,0
Coefficiente de dilatação térmica (α) - $10^{-5}K^{-1}$	3,76	2,82	2,63	3,01

Para efeitos de cálculos, foi eliminado o primeiro corpo de prova por apresentar valor de deslocamento superior aos demais. Assim, o valor médio do CDT para a resina epóxi com fibras curtas de aço com uma fração de volume 85/15 foi de $2,82 \times 10^{-5} K^{-1}$, como mostra abaixo. Esse valor foi inserido na biblioteca do software Moldex 3D para que fosse efetuado o estudo de simulação do processo de injeção.

$$\alpha = \frac{\sum_1^3 \alpha_i}{3} = 2,82 \times 10^{-5} K^{-1}$$

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO MASTERBATCH COMERCIAL

5.2.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi empregada com intuito de revelar as principais bandas características do masterbatch comercial.

A Figura 36 apresenta o espectro de FTIR do masterbatch comercial, assinalando bandas em 3629 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} e 618 cm^{-1} associadas com as deformações de Si-OH, Si-O e Al-O, presentes na nanoargila (OLIVEIRA, 2010). Bandas típicas de ligações CH_2

aparecem entre 2949 e 2918 cm^{-1} , estiramento associado as ligações C-C em 1166 cm^{-1} e deformação angular dos grupos C-H em 886 cm^{-1} . A banda em 1735 cm^{-1} pode ser atribuída a formação do ácido decorrente da possível interação com os grupos polares da argila (Figura 9), uma vez que anidridos são intrinsecamente instáveis e na presença de grupos polares se convertem em ácidos. A presença de carboxila favoreceu a interação entre a superfície polar da argila e o PPMA através da ligação hidrogênio. Assim, os resultados de FTIR revelam que tal interação conduziu a conversão de anidrido para ácido. A banda em 1640 cm^{-1} pode estar relacionada com a pastilha de KBr que foi utilizada como material matriz.

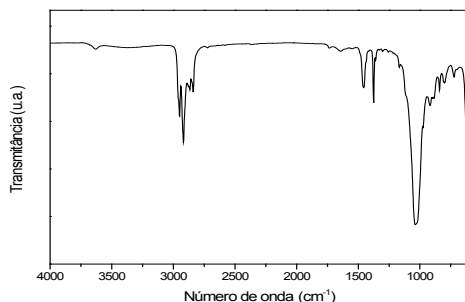


Figura 36: Espectro de FTIR do masterbatch comercial.

5.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica do masterbatch comercial foi avaliada através da análise termogravimétrica, sendo empregada sob duas

condições distintas: não-isotérmica e isotérmica. Na condição não-isotérmica foi possível avaliar o comportamento térmico do masterbatch comercial tendo em vista relatos na literatura da baixa estabilidade térmica do sal quaternário de amônio, que provavelmente deve ter sido empregado na modificação química da nanoargila *in natura*. Além disso, a ficha técnica do masterbatch comercial revela que a temperatura de injeção não deve ultrapassar 240°C, possivelmente em decorrência da degradação térmica do sal. Assim, a temperatura de degradação do sal deve ser determinada para não ser superior a temperatura de processamento, garantindo dessa forma que não houve termodegradação e/ou volatilização. A condição não-isotérmica possibilitou ainda estimar a quantidade de carga presente no masterbatch comercial, verificando a porcentagem relativa do resíduo após a estabilização da curva de TG (em preto). Por outro lado, na condição isotérmica, o tempo de degradação do sal pode ser investigado, e posteriormente, comparado com o tempo de permanência da amostra no cilindro de injeção.

A Figura 37 mostra que na curva de DTG (em azul), na condição não-isotérmica, a decomposição do masterbatch comercial ocorreu em 2 estágios, com temperaturas superiores a adotada no processo de injeção (220°C). Após a estabilização da curva de TG (em preto) observa-se que restou em torno de 30% da massa inicial do masterbatch sendo exatamente o material inorgânico da nanoargila (carga) que não se decompõe termicamente. De acordo com o fabricante o masterbatch possui 50% em peso de nanoargila supondo então que o restante (aproximadamente 20%) deve ser referente ao sal orgânico presente na argila. Uma análise esmiuçada poderia ter sido feita caso

fosse fornecido separadamente a nanoargila e o sal empregado na formulação do masterbatch comercial, o que de fato não ocorreu.

Estudo conduzido por OLIVEIRA (2010) sobre melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas revelou uma análise termogravimétrica bem detalhada do masterbatch (MB), também fornecido pela Nanocor, que contém a nanoargila (I.44P) e o sal (cloreto de dioctadecil dimetil amônio) além do PP (Figura 38). Segundo a autora, na perda de massa do MB restou apenas 31,4% da massa inicial, indicando a quantidade de nanoargila presente na mistura tendo em vista que o sal é o primeiro a perder massa conforme assinalado pela curva vermelha. Já para a nanoargila observou-se que 37,5% de massa foi queimada, apontando o percentual de sal quaternário presente na argila. Ou seja, sabendo que o MB possui 50% de argila e que a argila possui 37,5% de sal, em 50% de argila tem-se 18,75% de sal. É importante ressaltar que esses resultados são bem consistentes com os apresentados aqui neste estudo.

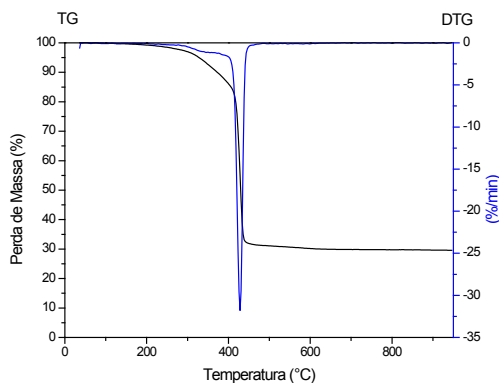


Figura 37: Curvas de TG-DTG do masterbatch comercial.

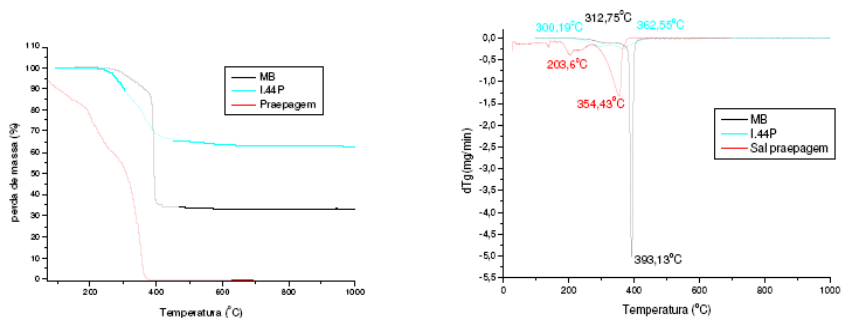


Figura 38: Curvas de DT-DTG do masterbatch, da argila (I.44P) e do sal praepagem (OLIVEIRA, 2010).

Na condição isotérmica ($T = 220^{\circ}\text{C}$) foi possível visualizar que a perda de massa foi de praticamente 1%, sendo insignificante por um período de 10 minutos, como mostra a Figura 39. Assim, o tempo de degradação do sal foi superior ao tempo de permanência da amostra no cilindro de injeção. Contudo, vale salientar que na análise

termogravimétrica os resultados são obtidos em um ambiente estático e com uma atmosfera inerte, completamente adverso do que ocorre no processo de moldagem por injeção por conta do cisalhamento. Assim, o processamento pode acabar acelerando o processo de degradação do sal empregado na modificação química da nanoargila.

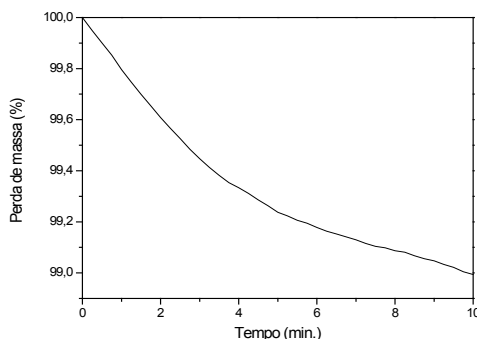


Figura 39: Isoterma do masterbatch comercial.

5.3. CARACATERIZAÇÃO DO MATERIAL INJETADO (iPP/MASTERBATCH COMERCIAL)

5.3.1. ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

O índice de fluidez foi determinado com o propósito de avaliar a viscosidade com adições crescentes de nanoargila. É um parâmetro inversamente proporcional à viscosidade do material fundido e traduz a resistência ao fluxo que o material suporta quando está no estado fundido.

Para cada amostra foram recolhidos de 10 segmentos extrusados e usando um tempo de referência de 600 s foi calculado o índice de fluidez. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Índice de fluidez do iPP e iPP com as diferentes concentrações de masterbatch.

Amostras	Valor médio (g)	Desvio padrão	MFI (g/10min.)
iPP pellets	0,198	$9,99 \times 10^{-3}$	11,8
iPP processado	0,0871	$1,29 \times 10^{-3}$	5,23
iPP + 2% masterbatch	0,0860	$9,43 \times 10^{-3}$	5,16
iPP + 6% masterbatch	0,0812	$1,03 \times 10^{-3}$	4,87
iPP + 10% masterbatch	0,0674	$1,35 \times 10^{-3}$	4,04

A Tabela 6 mostra que a viscosidade aumentou com quantidades crescentes de masterbatch, possivelmente por conta da restrição do movimento das cadeias poliméricas. A ficha técnica do fabricante do iPP Domolen 1100 N informa que o índice de fluidez é 12g/10 min, sendo este compatível com o encontrado experimentalmente.

5.3.2. REOMETRIA CAPILAR

A análise de reometria capilar foi bastante útil no sentido de simular como a viscosidade altera sob altas taxas de cisalhamento, ou seja, em condições similares às encontradas no processo de injeção. Como era esperado, para todas as amostras estudadas, o aumento da taxa

de cisalhamento reduziu de forma significativa a sua resistência ao fluxo, isto é, ocorreu uma diminuição da viscosidade. Foi observada pouca variação da curva de fluxo para as composições com masterbatch, ao passo que em relação ao iPP puro houve um deslocamento da curva para valores maiores de viscosidade (Figura 40).

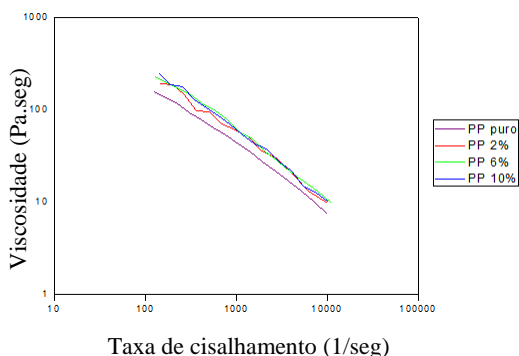


Figura 40: Curva de fluxo do PP puro e suas composições com masterbatch (2,6 e 10%).

5.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO

A utilização do software Moldex 3D para a simulação do processo de injeção permitiu definir os parâmetros iniciais de injeção (tempos de preenchimento e resfriamento, pressão de injeção e pressão de recalque, que representa 80% da pressão de injeção) além de prever o desempenho térmico do molde estabelecendo a temperatura do fundido e do molde durante a injeção bem como o tempo de ciclo. O Moldex 3D ainda auxiliou na determinação dos níveis (limite superior e limite

inferior) de temperatura do molde e velocidade de injeção inseridos no planejamento experimental. Para tanto foram tomadas como referência as especificações da máquina injetora e características do iPP, ambas contidas na biblioteca de dados do software Moldex 3D. Entretanto, o coeficiente de dilatação térmica (CDT) do material utilizado no inserto macho não constava nos dados do software. Desta forma, após a determinação do CDT foi editada uma nova entrada na biblioteca de dados do Moldex 3D para que a simulação fosse efetuada de forma correta.

A primeira etapa no estudo da simulação consistiu em criar um modelo da peça a ser injetada e, posteriormente, gerar a malha da peça onde esta é dividida em pequenas superfícies denominadas elementos, que são definidos por pontos conhecidos como nós. A Figura 41 apresenta a malha gerada no modelo 3D (sólido) com 1 596 982 elementos tetraédricos e seus correspondentes nós.

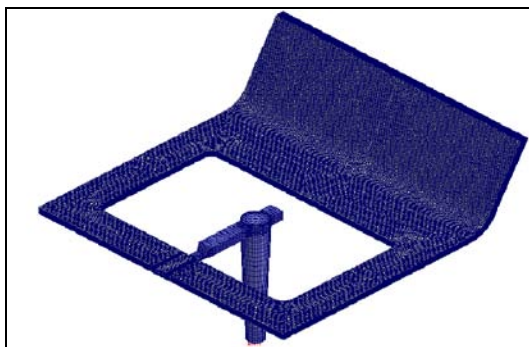


Figura 41: Malha utilizada na simulação da peça.

A etapa subsequente foi inserir informações tais como termoplástico utilizado com as suas respectivas características, velocidade de injeção, a temperatura de injeção, temperatura do molde e tipo de máquina empregada na injeção das peças.

A Figura 42 exhibe o tempo de preenchimento da peça de 0,1 s quando foi adotado uma $V_{inj.}$ máxima de 120 mm/s. Conforme já mencionado, os tempos de preenchimento foram alterados em função das diferentes $V_{inj.}$ empregadas.

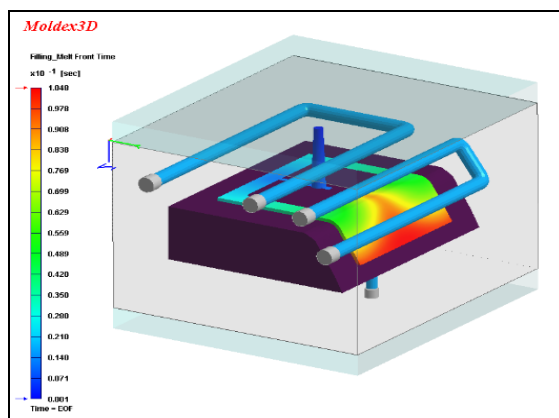


Figura 42: Estimativa do tempo de preenchimento.

A estimativa do tempo de resfriamento é importante do ponto de vista industrial visto que esse é o maior tempo gasto no ciclo de injeção, portanto, interfere na produtividade. É importante salientar que o tempo de resfriamento leva em consideração o material constituinte do molde, que tem relação direta com a condutividade térmica, a espessura da peça, a temperatura de injeção e a temperatura do molde. A referida

análise permite estimar o momento que se deve proceder a abertura do molde e extração da peça. Na Figura 43 são apresentados o tempo de resfriamento e a temperatura quando a peça é extraída, 40 s e 101°C, respectivamente. O resfriamento provoca inicialmente a solidificação da peça junto as paredes evoluindo posteriormente para o interior da peça. A peça mostra que as regiões mais afastadas do ponto de injeção assinaladas em vermelho são aquelas que demoram mais tempo para resfriar.

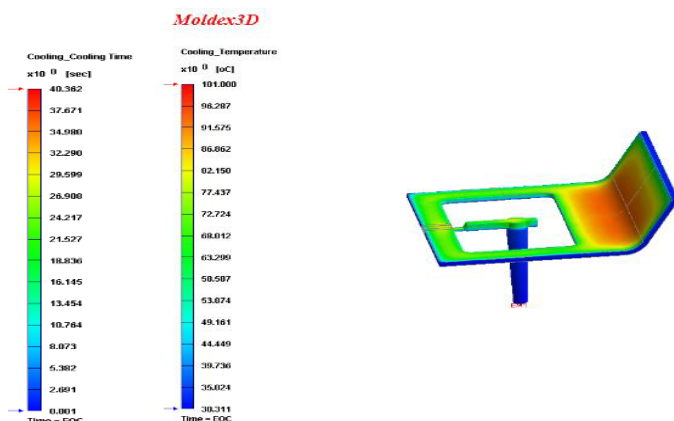


Figura 43: Previsão do tempo de resfriamento e temperatura de extração da peça.

Os resultados extraídos do Moldex 3D da taxa de cisalhamento (1/s) versus a distância entre os sensores (mm) localizados na espessura da peça com intervalo de 0,2 mm são mostrados na Figura 44. Pode-se observar um gradiente da taxa de cisalhamento ao longo da espessura da peça, com valores mínimos no centro da peça (núcleo) e máximos na

extremidade (pele). Uma injeção mais rápida origina velocidades de cisalhamento maiores e as camadas próximas da parede do molde ficam sujeitas a tensão de cisalhamento mais elevadas. Como explorado anteriormente, a taxa de cisalhamento está fortemente associada à velocidade de injeção. Assim, os maiores valores da taxa de cisalhamento foram atribuídos à condição PN 353 onde a velocidade de injeção foi máxima (120 mm/s). Por outro lado, na condição PN 313 de menor velocidade de injeção (40 mm/s) foi detectada a menor taxa de cisalhamento. Esses resultados corroboram o que foi colocado na interpretação do fluxo do material, com relação a taxa de cisalhamento, na cavidade do molde (Figura 15).

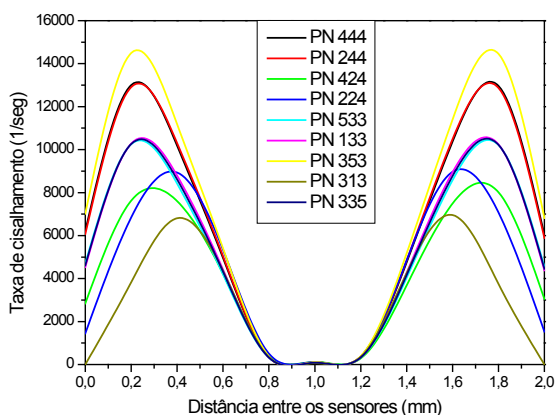


Figura 44: Taxa de cisalhamento (1/seg) versus distância entre os sensores (mm).

5.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS INJETADAS

5.5.1 MICROSCOPIA ÓTICA COM LUZ POLARIZADA (MOLP)

A técnica de microscopia ótica com luz polarizada possibilitou avaliar o perfil da morfologia ao longo da espessura da peça (análise qualitativa) além de estimar a espessura da pele (análise quantitativa) para ambos os lados (aço e resina), nas diferentes condições experimentais. Para efeitos de simplificação, a medida final da espessura da pele foi calculada em termos de porcentagem da pele (% Pele), considerando a relação entre a espessura da pele ($h_1 + h_2$) e a espessura total da pele (h) da peça injetada (Equação 5), como mostra a representação esquemática da Figura 45.

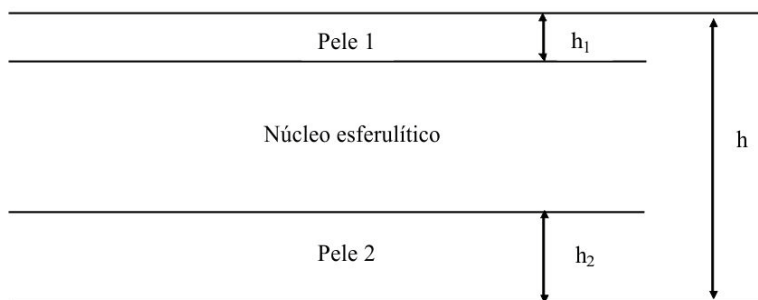


Figura 45: Representação esquemática para o cálculo da porcentagem da pele (% pele).

$$\% \text{ Pele} = \frac{h_1 + h_2}{h} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

h_1 = espessura da pele do lado da resina.

h_2 = espessura da pele do lado do aço.

h = espessura total de 2 mm.

A medida da espessura da pele foi baseada na análise da Figura 4 que mostra claramente a fronteira entre pele e camada de cisalhamento. Contudo, é importante ressaltar que em maiores concentrações de nanoargila tal identificação foi dificultada. Com isso, foi utilizado o mesmo critério para a determinação da medida da espessura da pele em todas as amostras. Essa medida foi conduzida tomando como base a espessura da peça injetada que era de 2,0 mm e multiplicada pela régua de referência que limitava cada camada.

As micrografias com uma ampliação de $10\times$, mostradas na Figura 46, revelaram uma morfologia típica pele-núcleo, ressaltando a assimetria das peles em função das diferenças de condutividade térmica entre o aço e a resina, como observado por outros estudos (BARETA et al., 2007; MARTINHO et al., 2009). Para cada micrografia exposta a seguir, o lado esquerdo da figura representa o lado do aço com uma pele mais espessa em relação ao lado direito da resina.

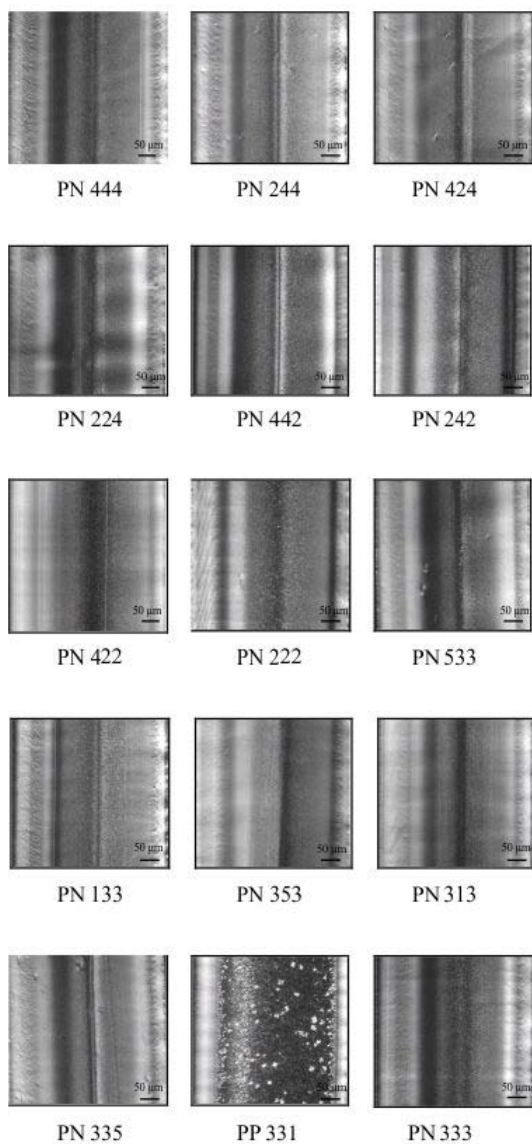
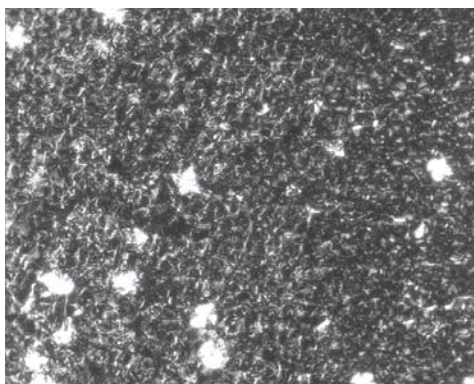


Figura 46: Micrografias ópticas das amostras de polipropileno-nanoargila (PN) e polipropileno puro (PP) com um aumento de 10 \times .

Para uma análise mais detalhada de cada camada foi necessário utilizar uma objetiva de 10 proporcionando uma ampliação de 25 \times . Essa magnitude de ampliação permitiu observar minúcias do núcleo esferulítico referentes a quantidade e tamanho dos esferulitos (Figura 47). A amostra PP 331 (PP puro) mostrou pequena quantidade de esferulitos com tamanhos grandes em relação as demais amostras analisadas. A amostra PN 244 apresentou menor quantidade de esferulitos, sendo estes concentrados mais no meio do núcleo, com uma faixa estreita de cristalinidade. Por outro lado, a amostra PN 442 exibiu alta densidade de esferulitos dispersos em toda a sua extensão. Para as amostras PN 242 e PN 422, foram observados esferulitos bem brilhantes indicando a possibilidade da presença de β esferulitos.



PP 331

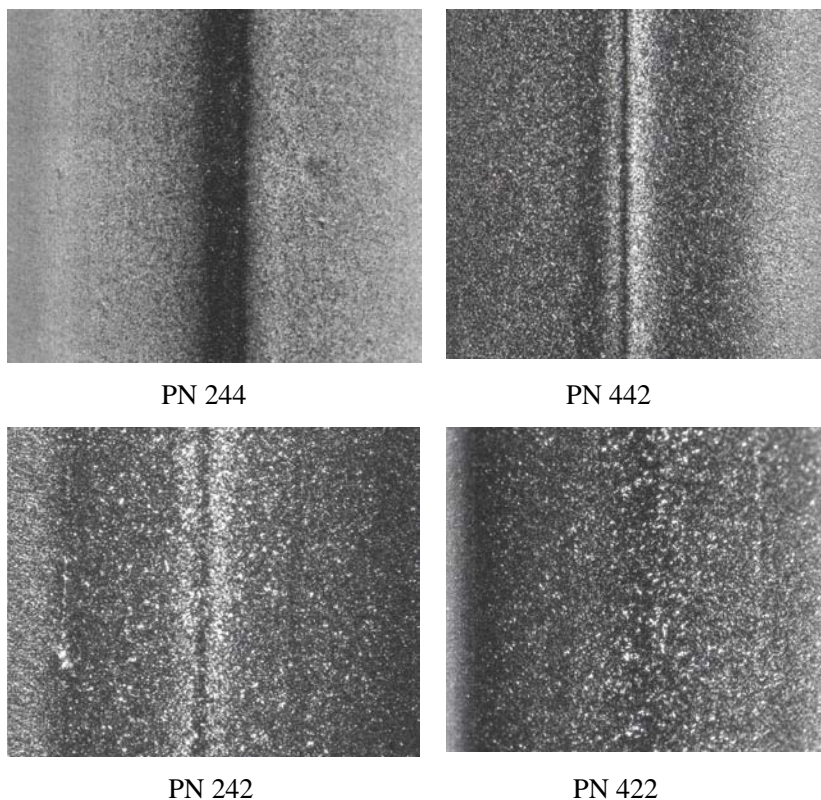


Figura 47: Micrografias ópticas das amostras de PP 331, PN 244, PN 442, PN 242 e PN 422) com um aumento de 25 \times .

A Tabela 7 apresenta uma análise quantitativa com os resultados das medidas de espessura da pele para ambos os lados (resina e aço), ressaltando que em uma mesma condição os maiores valores foram obtidos para o lado do aço devido a sua alta condutividade térmica. A % Pele foi calculada mediante a Equação 5.

Tabela 7. Espessura da pele para os lados da resina e aço de todas as condições experimentais.

Identificação	Espessura da pele (μm) lado resina	Espessura da pele (μm) lado aço	% Pele
PN 444	140,0	220,0	18,0
PN 244	150,9	188,7	16,9
PN 424	169,8	245,3	20,7
PN 224	161,6	222,2	19,2
PN 442	147,4	189,5	16,8
PN 242	270,8	437,5	35,4
PN 422	174,8	330,1	25,2
PN 222	201,8	385,3	29,4
PN 533	170,2	276,9	22,3
PN 133	196,1	333,3	26,5
PN 353	198,0	415,8	30,7
PN 313	185,6	350,5	26,8
PN 335	175,3	288,6	23,2
PP 331	145,8	312,5	22,9
PN 333	226,8	309,3	26,8

A relação entre a % pele com os parâmetros de processamento (T_m e $V_{inj.}$) e a C_m é melhor compreendida pela magnitude dos efeitos através do diagrama de Pareto obtido da análise de variância no software *Statgraphics* (Figura 48). O diagrama de Pareto foi complementado com

o gráfico de efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m para a % pele que mostra o perfil da variação (Figura 49) As designações A, B e C referem-se a T_m , a $V_{inj.}$ e a C_m , respectivamente.

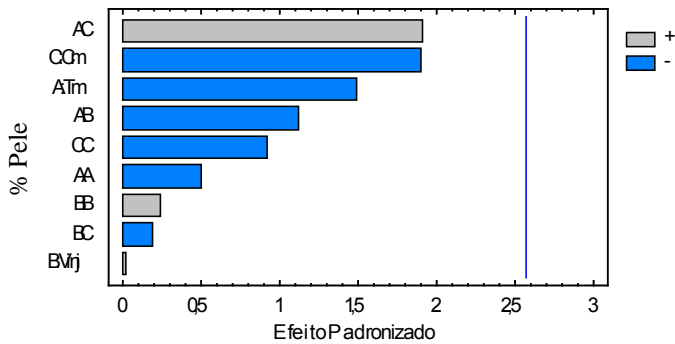


Figura 48: Diagrama de pareto para a % pele.

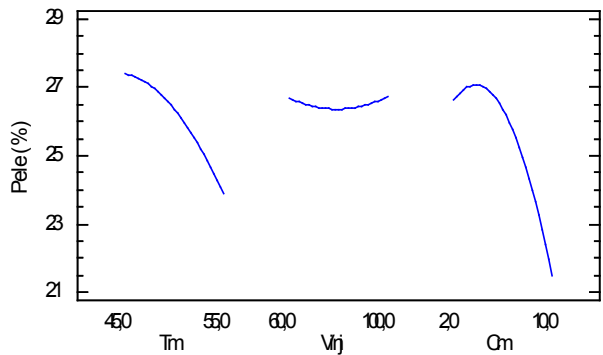


Figura 49: Efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na % pele.

Com base nos resultados obtidos da análise de variância na forma de diagrama de Pareto para a % pele (Figura 48), a interação T_m - C_m foi a que apresentou maior efeito (positivo) na % pele, seguido dos fatores lineares C_m (negativo) e T_m (negativo). Entretanto, esses efeitos não foram significativos se considerarmos um nível de significância 0,05 ($p < 0,05$). A reta paralela ao eixo y, assinalada em azul, traduz o limite de significância dos efeitos padronizados. Assim, o efeito é considerado significativo, neste nível de significância, somente quando estiver localizado acima deste limite. Para efeitos de complementação no que diz respeito ao nível de significância, segue na Tabela 8 os valores de p do teste estatístico F obtidos na ANOVA para a % pele.

Tabela 8: Valor p da análise de variância para a % pele.

Fontes	Valor p
A: T_m	0,1964
B:Vinj	0,9840
C: C_m	0,1152
AA	0,6362
AB	0,3132
AC	0,1139
BB	0,8176
BC	0,8536
CC	0,3988

No gráfico de efeitos principais (Figura 48) ficou evidente que o aumento da T_m ocasionou uma diminuição da % pele. Os menores

valores de % pele foram obtidos para maiores concentrações de masterbatch. O mesmo comportamento foi observado por PETTARIN et al. (2013) de que a espessura da pele é inversamente proporcional a concentração de masterbatch. Vale salientar que PETTARIN et al. (2013) utilizaram o mesmo masterbatch comercial utilizado neste estudo. A $V_{inj.}$ apresentou um efeito muito pequeno, quase que desprezível (Tabela 8) na espessura da pele, o que não está de acordo com o observado por CAVALHEIRO ⁽¹⁾ (2007) tanto na moldagem de aço como na moldagem em epóxi. O mesmo foi verificado por VIANA et al. (2002) tendo em vista que a $V_{inj.}$, por medida direta do tempo de preenchimento, foi o parâmetro que apresentou maior influência na espessura da pele de corpos de prova injetados em moldes de aço. De acordo com VIANA (2004), a espessura da pele é controlada por altas temperaturas do material e pela tensão de cisalhamento para baixas temperaturas. COSTANTINO et al. (2012) ao estudarem a microestrutura de nanocompósitos de polipropileno – argila utilizando a SCORIM constataram que a elevada taxa de cisalhamento provocou uma pele mais espessa e a alta temperatura originou uma pele mais fina.

A % pele está associada a dois fatores principais: a velocidade de resfriamento e a tensão de cisalhamento. A velocidade de resfriamento depende da diferença entre a temperatura de injeção e a temperatura do molde, ou seja, velocidade com a qual o material perde calor. Embora a tensão de cisalhamento seja essencial para a formação da pele, a espessura final da pele também depende do grau de relaxação das moléculas.

O aumento da temperatura do molde provoca o crescimento dos esferulitos, pois a velocidade de resfriamento vai ser menor assim como

a velocidade de nucleação. Quanto maior a temperatura do molde mais longo é o período que o material tem para relaxar qualquer orientação e diminuir o tamanho original da pele orientada. A velocidade de injeção tem uma grande influência na orientação preferencial do material, devido à sua relação direta com a taxa de cisalhamento que este sofre durante o processamento. Para baixas velocidades de injeção, mantendo a temperatura do molde e a temperatura de injeção constantes, o calor gerado pelas taxas de cisalhamento não vai ser significativo, deste modo, a velocidade de resfriamento mantém-se constante. Assim, a temperatura do material vai aumentar no interior do molde, diminuindo a % pele.

5.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas e halo-amorfa, nos difratogramas de DRX, foi realizada por meio da deconvolução dos picos que permitiu obter o desmembramento dos mesmos nos planos cristalinos específicos do PP.

A curva de difração de raios X do masterbatch apresentou dois picos de difração, em $4,316^\circ$ e $6,925^\circ$ com d_{001} de 2,049 nm e 1,279 nm, respectivamente. O primeiro pico corresponde à intercalação do modificador orgânico da argila *in natura* (geralmente grupo alquil amônio). Já o segundo refere-se a alguma montmorilonita não intercalada (Figura 50), indicando que a troca iônica não deve ter sido significativamente efetiva. Esses resultados são similares aos apresentados por BRAGA (2010). Para saber se os compósitos formaram uma estrutura intercalada e/ou esfoliada foi necessário

calcular o valor de d_{001} tendo como referência o do masterbatch. Estudos mostram que a morfologia de nanocompósitos de PP-argila, observada na microscopia eletrônica de transmissão (MET), pode ter a coexistência de diferentes níveis de dispersão. Ou seja, parte apresenta-se na forma intercalada ou esfoliada e parte na forma de tactóides (plaquetas empilhadas em camadas) (MEDELLÍN-RODRÍGUEZ et al., 2007).

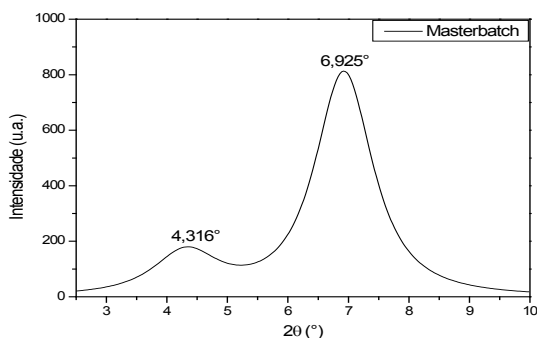


Figura 50: Difratograma do masterbatch comercial.

De acordo com a Lei de Bragg, d_{001} é inversamente proporcional ao ângulo 2θ . Ou seja, para ocorrer um aumento de d_{001} e o polímero penetrar nas camadas da argila para formar uma estrutura intercalada, o ângulo 2θ deve ser deslocado para valores menores. Estudos apontam que para formar uma estrutura intercalada o valor de d_{001} aumenta em relação ao da nanoargila pura e, consequentemente, o ângulo 2θ diminui (LERTWIMOLNUM e VERGNES, 2005; LI et al., 2003). Ou então, para formar uma estrutura esfoliada deveria ter ausência do pico característico (RAKA et al., 2009). Contudo, comportamento contrário foi observado para todas as amostras

avaliadas. Isto é, a distância diminuiu e foi acompanhada pelo aumento do valor do ângulo 2Θ . Conforme relatado anteriormente, o deslocamento para maiores ângulos pode estar relacionado com a degradação do surfactante utilizado na modificação química da nanoargila *in natura*. Acredita-se que cisalhamento excessivo pode ter causado esse efeito adverso. O cisalhamento no momento da mistura pode ter sido excessivo e ao invés de contribuir para a intercalação e/ou esfoliação dos domínios acabou gerando a quebra das folhas de argila, destruindo aquela morfologia inicial do masterbatch. Tal fato realmente pode ter ocorrido tendo em vista que foi necessário aumentar a contrapressão na unidade de plastificação da injetora para minimizar a segregação de fases inicialmente observada por MOLP. Sabe-se que contrapressões altas provocam um cisalhamento mais intenso podendo até ocorrer a degradação de aditivos presentes no masterbatch. O aumento da contrapressão foi conveniente para melhorar a homogeneização da amostra antes de ser injetada. Por meio da DRX, sugere-se que os compósitos não alcançaram um grau superior de dispersão da argila quando comparados ao masterbatch. No entanto, a hipótese de que não houve intercalação e/ou esfoliação só seria possível afirmar mediante a análise de microscopia eletrônica de transmissão que não foi realizada no âmbito desse estudo.

BARBAS et al. (2013) verificaram também que d_{001} diminuiu e o ângulo 2Θ foi deslocado para ângulos maiores confirmando a probabilidade de reversão de dispersão da argila somente a partir de $L/D = 19$. No referido estudo foi avaliado a evolução da dispersão ao longo da extrusora com diferentes L/D durante a preparação de nanocompósitos de polipropileno-organoargila.

LERTWIMOLNUM e VERGNES (2006) ao estudarem o efeito das condições de processamento na formação de nanocompósitos de PP/PPMA/Cloisite 20A (proporção molar de 80/15/5) em uma extrusora, notaram que a velocidade de rosca não alterou significativamente a d_{001} . O máximo de diferença de d_{001} empregando uma velocidade de 100 rpm e 300 rpm foi de 0,12 nm.

A Tabela 9 exhibe os valores calculados da distância interlamelar ou espaçamento basal (d_{001}) com o seu respectivo ângulo 2θ , baseada na Equação 3 (Lei de Bragg) para todas as amostras avaliadas. O lado A refere-se ao aço e o lado B a resina.

Tabela 9: Ângulo 2Θ ($^{\circ}$) associado ao espaçamento basal – d_{001} (nm) para todas as amostras.

Identificação	Lados	Ângulo 2Θ ($^{\circ}$) pico 1	d_{001} (nm) pico 1	Ângulo 2Θ ($^{\circ}$) pico 2	d_{001} (nm) pico 2
Masterbatch		4,316	2,049	6,925	1,279
PN 444	A	6,664	1,329	9,555	0,9288
	B	6,850	1,292	9,957	0,8917
PN 244	A	6,744	1,313	9,577	0,9266
	B	6,955	1,273	9,425	0,9418
PN 424	A	6,920	1,280	9,734	0,9118
	B	6,174	1,434	10,367	0,8570
PN 224	A	6,872	1,289	9,712	0,9139
	B	6,835	1,296	9,306	0,9535
PN 442	A	6,888	1,286	10,002	0,8876
	B	6,884	1,287	9,744	0,9112
PN 242	A	6,364	1,392	9,944	0,8928
	B	7,405	1,196	9,676	0,9172
PN 422	A	6,890	1,285	9,801	0,9059
	B	6,891	1,285	9,590	0,9255
PN 222	A	6,608	1,340	9,695	0,9156
	B	6,843	1,295	9,592	0,9255
PN 533	A	6,797	1,303	9,303	0,9541
	B	6,885	1,286	9,369	0,9471
PN 133	A	6,764	1,309	9,699	0,9150
	B	7,056	1,256	9,518	0,9327
PN 353	A	8,345	1,063	10,715	0,8294
	B	8,217	1,079	10,359	0,8575
PN 313	A	8,122	1,091	10,459	0,8495
	B	8,620	1,029	10,765	0,8254
PN 335	A	8,007	1,107	10,537	0,8430
	B	8,274	1,071	10,594	0,8388
PN 333	A	7,801	1,136	10,334	0,8594
	B	8,751	1,014	10,374	0,8561

No estudo realizado por MANI et al. (2005) foram obtidos os difratogramas de iPP, da organoargila e do nanocompósito de iPP contendo 5% de organoargila. O nanocompósito apresentou uma distância interplanar maior em relação a argila pura, indicando uma possível intercalação; e a ausência de picos entre os valores de $2\theta=2-10^\circ$ no difratograma de iPP demonstrou que $2\theta = 2,4^\circ$ refere-se ao pico específico da argila. O mesmo foi observado por PASCUAL et al. (2009) onde a argila mostrou um pico de difração $2\theta=3,72^\circ$ e o iPP não apresentou nenhum pico na faixa avaliada ($2\theta=1,5-7^\circ$). Deste modo, o pico de difração correspondente à organoargila foi utilizado como um pico de referência para o estudo de intercalação ou esfoliação.

MACHADO et al. (2005) ilustram um difratograma padrão do polipropileno isotático com os referidos planos cristalinos associados as fases cristalinas correspondentes (Figura 51). Esta figura exhibe a fronteira entre as fases cristalinas e halo amorfo, que corresponde a área hachurada e acima desta atribui-se as áreas cristalinas.

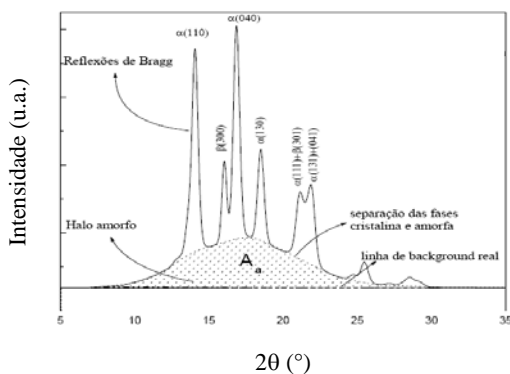


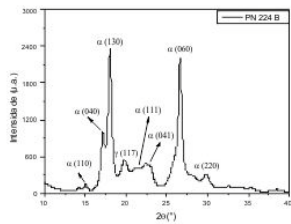
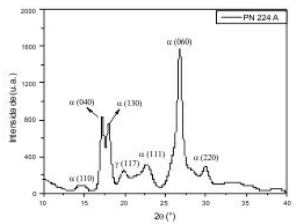
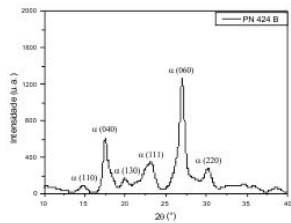
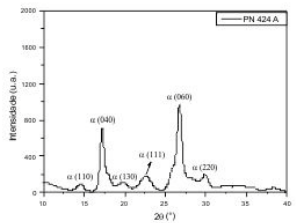
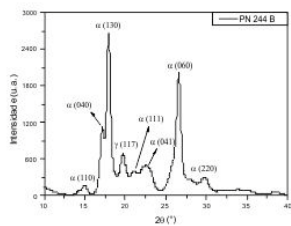
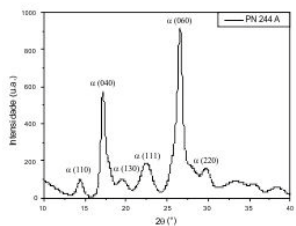
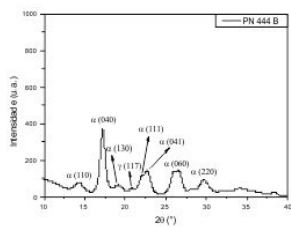
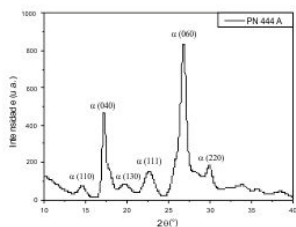
Figura 51: Padrão de difração do polipropileno isotático (adaptada de MACHADO et al., 2005).

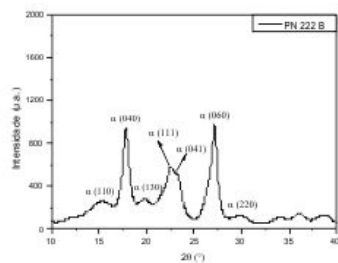
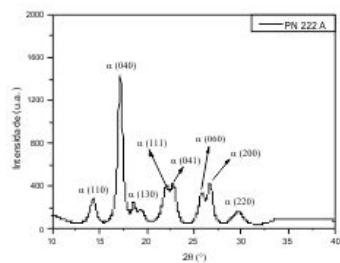
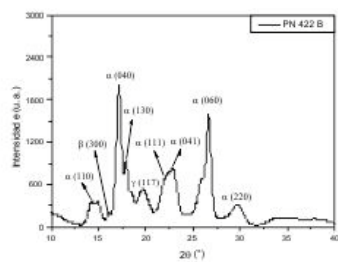
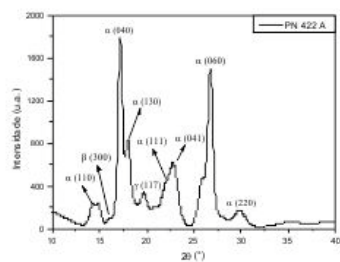
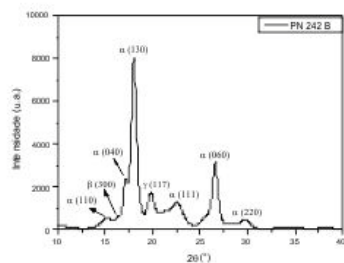
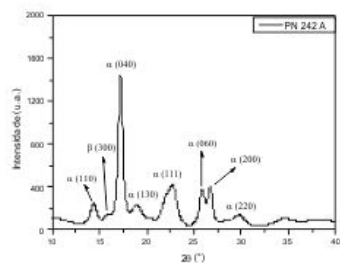
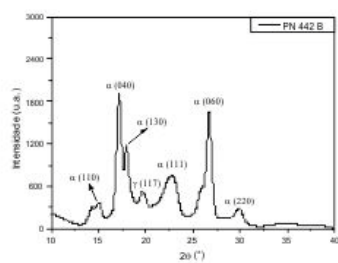
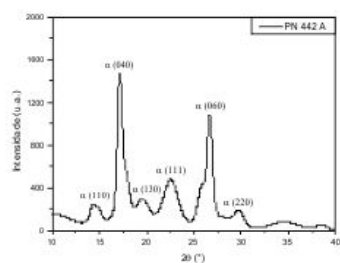
Contudo, uma investigação mais detalhada revela a existência de outros planos cristalinos referentes a fase α com ângulos entre 20-25°, como demonstra os estudos de MEDELLÍN-RODRÍGUEZ et al. (2007) e PERRIN-SARAZIN et al. (2005). Baseado nos estudos de THIRAPHATTARAPHUN (2013) e HOUSMANS et al. (2009) foi possível montar a Tabela 10 que apresenta uma varredura dos planos cristalinos associados as fases α , β e γ com os respectivos ângulos de difração 2θ .

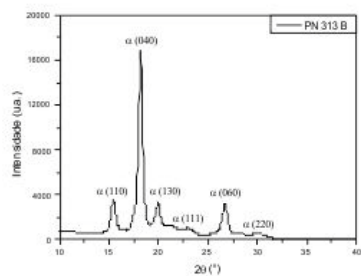
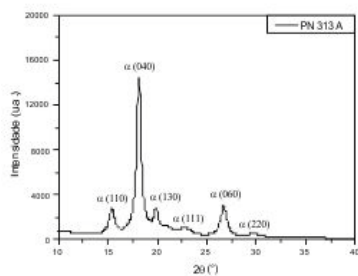
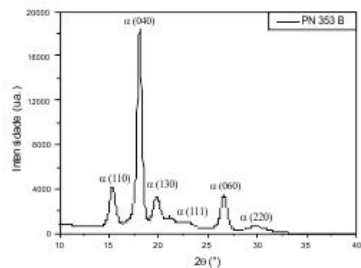
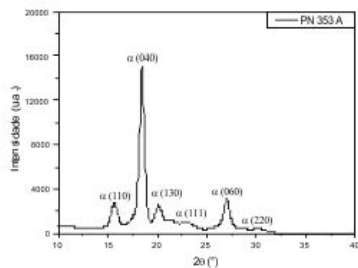
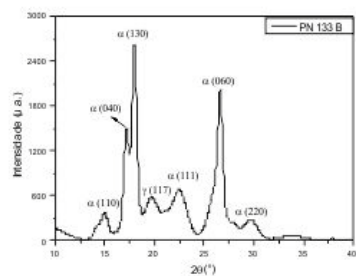
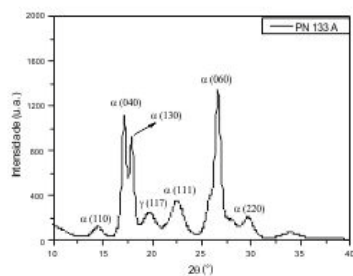
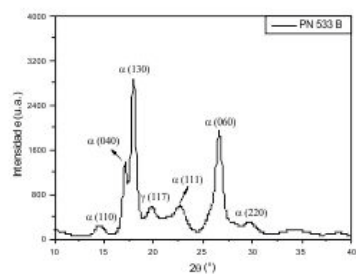
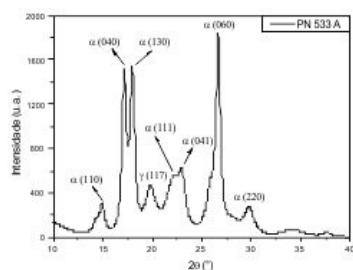
Tabela 10: Planos cristalinos do iPP associados com os seus respectivos ângulos.

Plano cristalino (α)	Plano cristalino (β)	Plano cristalino (γ)	Ângulo 2θ
(110)			14.0
	(300)		16.0
(040)			16.8
		(008)	17.2
(130)			18.5
		(117)	20.3
(111)			21.0
(041)			21.7
		(206)	24.5
(060)			25.4
(220)			25.6
(200)			28.3
(212)			42.7

Baseado na Tabela 10, a estrutura cristalina do PP de todas as amostras foram avaliadas. Identificou-se nos difratogramas, no intervalo de 2θ de 10° - 40° , os referidos planos cristalinos de acordo com o ângulo 2θ (Figura 49), sendo separados primeiramente do lado A (aço) e o lado B (resina) para cada amostra.







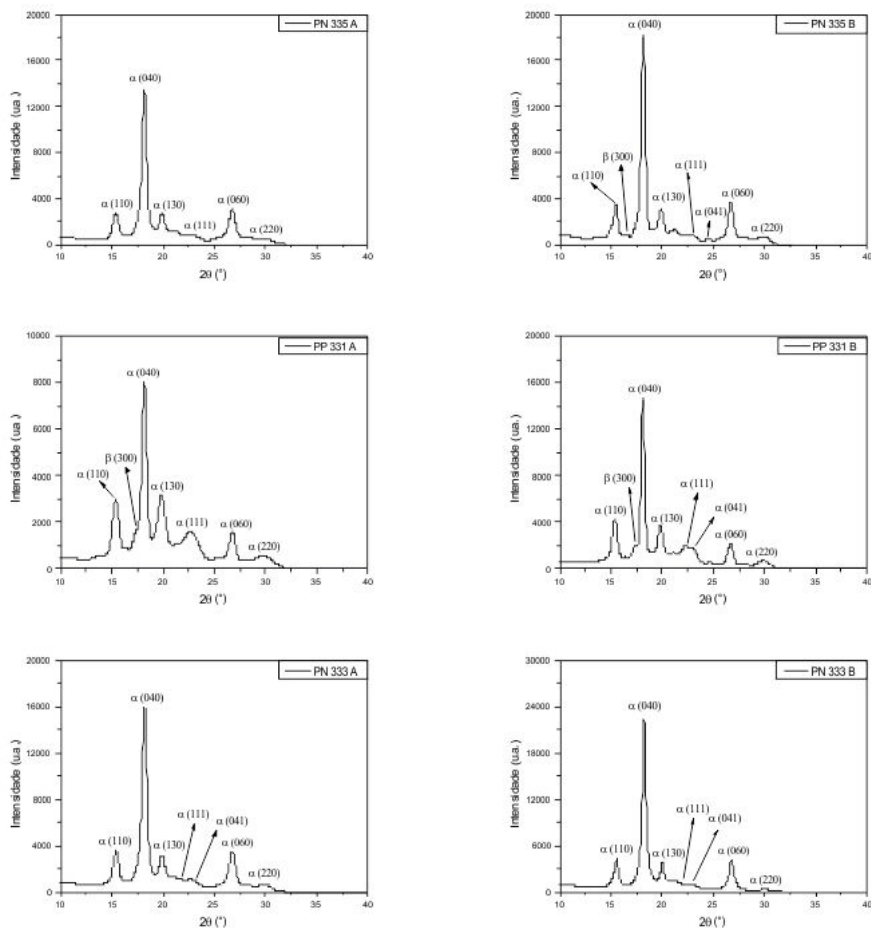


Figura 52: Difratomogramas de todas as amostras analisadas.

Os resultados dos difratogramas da Figura 52 mostram que o aparecimento da fase cristalina β foi observado para as amostras PN 242 e PN 422, ambos com concentração de 2% de masterbatch, e ainda para a amostra PP 331. Esses resultados corroboram com a análise efetuada por MOLP em que foi observado cristais mais brilhantes nestas referidas

amostras, indicando o aparecimento de fase β . MEDELLÍN RODRÍGUEZ et al. (2007) ressaltam que a fase cristalina β no iPP foi observada somente em baixas concentrações de nanoargila (até 4% em de peso) – Figura 53. Contudo, a intensidade do pico β com 4% em peso de nanoargila foi mais suave em relação ao nanocompósito com 2% em peso. Conclusões semelhantes foram obtidas por ZHENG et al. (2004) no estudo do efeito da argila no polimorfismo do iPP em nanocompósitos de PP-argila, em que prevalece uma relação inversa entre a concentração de nanoargila e a formação da fase cristalina β . Esse efeito também foi avaliado por RAKA et al. (2010) onde o desaparecimento da fase β foi observado com 3% de nanoargila.

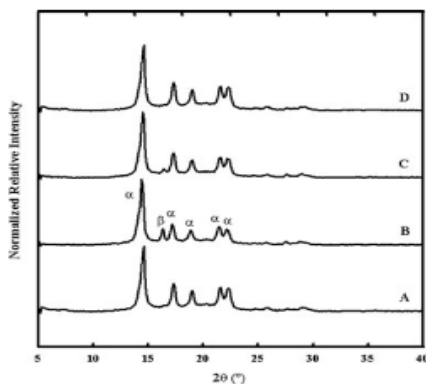


Figura 53: DRX de nanocompósitos de iPP e nanocompósitos de PP-argila com diferentes concentrações de nanoargila: (A) iPP homopolímero; (B) iPP + 2%; (C) iPP + 4%; (D) iPP + 6% em peso (MEDELLÍN-RODRÍGUEZ et al., 2007).

De acordo com VIANA et al. (2002) e KARGER-KOCSIS (1999) a ocorrência de β esferulitos decorre principalmente de altas taxas de cisalhamento e baixas T_m . Como a taxa de cisalhamento é fortemente associada a $V_{inj.}$ e reconhecendo que as variações da T_m e seus efeitos na microestrutura assemelham-se as variações da $T_{inj.}$, o resultado obtido para PN 242 esta condizente com VIANA et al. (2002). BAI et al. (2008) apontam que elevada quantidade de fase β est associada principalmente com a alta tensão de cisalhamento induzindo a cristalização da fase β . Entretanto, estudo conduzido por COSTANTINO et al. (2013)⁽¹⁾ revelou que o intenso cisalhamento do SCORIM pode estar associado a formação de cristalitos de fase γ . Os resultados mostraram que o uso da SCORIM e a adição nanoargila promoveram o aparecimento de cristalitos de fase γ , reduzindo a quantidade de fase β do PP.

A partir dos difratogramas (Figura 52) constatou-se que apenas determinadas condições de processamento favoreceram o aparecimento da fase γ , ão elas PN 224, PN 422, PN 533 e PN 133. É importante ressaltar que a amostra PN 533 foi a que apresentou maior intensidade de fase γ . De acordo com De ROSA et al. (2005) apud COSTANTINO et al (2013)⁽²⁾ o PP com alto conteúdo de fase γ apresenta um comportamento típico de material plástico-duro, ou seja, apresenta elevado valor do módulo de flexão. O mesmo se verifica neste estudo pois o aparecimento da fase γ nas amostras PN 533 e PN 133, exposto nos difratogramas da Figura 52, foram associadas com os maiores valores de módulo de flexão como mostra a Tabela 14.

5.5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A partir da calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi obtida a curva de fluxo de calor em função da temperatura determinando as temperaturas de cristalização - T_c (pico exotérmico) e fusão - T_f (pico endotérmico) além da entalpia de fusão (ΔH_f) para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c). Apesar de ter sido registrado a temperatura do pico de fusão sabe-se, no entanto, que a fusão ocorre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas. O processo de injeção envolve a cristalização não-isotérmica de modo que o estudo da cinética de cristalização torna-se relevante sob o ponto de vista do efeito na nanoargila assim como das condições de processamento.

A Figura 54 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas para a temperatura de cristalização (T_c). Para identificar de forma mais clara a T_c e a T_f , nas diferentes condições de processamento, optou-se por detectar a escala de temperatura exatamente na tabela que gerou a curva. Como havia interesse em avaliar as condições de processamento adotadas na injeção das peças, todos os valores de T_c e T_f foram obtidos na primeira corrida de resfriamento e aquecimento, respectivamente.

Com base na Figura 54 ficou evidente que os picos exotérmicos referentes a T_c foram deslocados para valores maiores ao comparar as amostras avaliadas com PP puro (PP 331), que apresentou o menor valor de 113,37°C. Esse efeito é mais pronunciado em amostras contendo 6% de masterbatch, seguido de 10% e 2%, como mostra a Figura 54. Tal comportamento confirma o efeito nucleante da argila na matriz de PP

que inclusive é acompanhado pela diminuição do tamanho dos esferulitos das amostras avaliadas em relação ao PP puro, conforme evidenciado na Figura 47. Na mesma linha, diversos outros estudos relataram esse efeito nucleante (MISRA et al., 2012; ZHU et al., 2011; DESHMANE et al., 2007; XU et al., 2002). MISRA et al. (2012) salientaram que o tamanho do esferulito reduziu de 155 μm (PP puro) para 12 μm (nanocompósito de PP com 4% de argila). DESHMANE et al. (2007) fizeram a mesma observação destacando que a adição de 4% de MMT na matriz de polipropileno reduziu o diâmetro do esferulito de 210 para 14 μm .

A influência do compatibilizante PPMA com diferentes concentrações de anidrido maleico (0,5% e 3,8%) e nanoargila (cloisite 15A e cloisite 30B) foram avaliados do ponto de vista do comportamento de cristalização. Os resultados indicaram que a interface PP-argila desempenha papel significativo no comportamento de cristalização, com interações específicas envolvendo grupos de anidrido maleico que limitam o efeito nucleante das partículas de argila (PERRIN-SARAZIN et al., 2005)

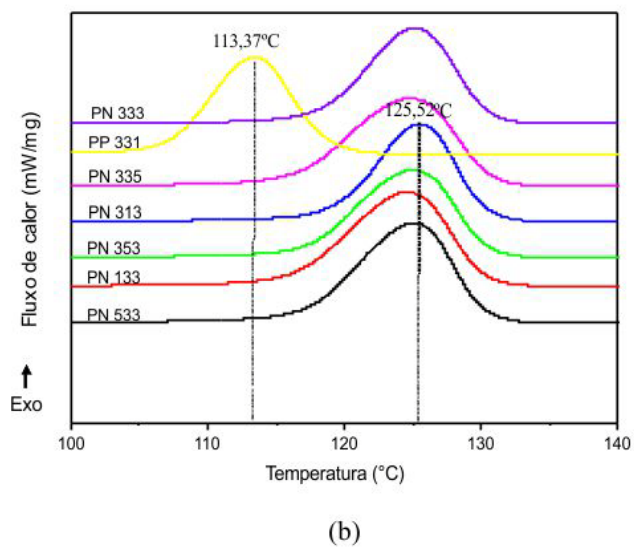
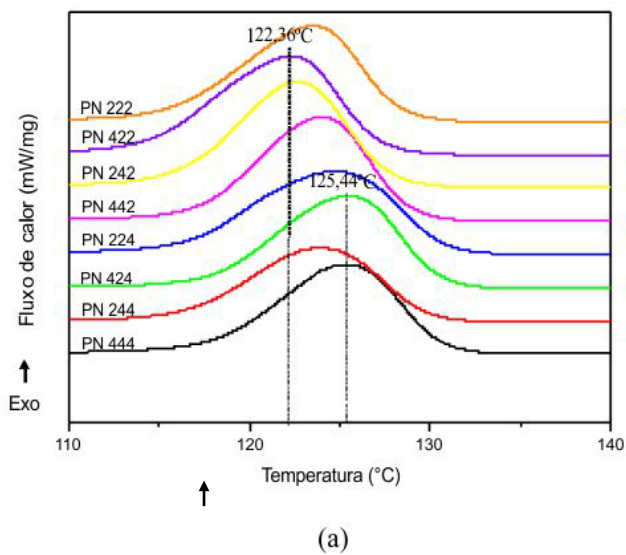


Figura 54: Curvas exotérmicas de cristalização - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.

O comportamento evidenciado nas curvas exotérmicas de cristalização da Figura 54 pode ser ainda complementado por meio das Figuras 55 e 56 que mostram o diagrama de pareto e os efeitos individuais dos parâmetros avaliados para a análise de T_c . Destacadamente a C_m teve importância na determinação de T_c , evidenciando uma contribuição positiva para o fator linear enquanto o fator quadrático (curvatura) apresentou uma relação negativa. Somente o fator linear de C_m foi praticamente significativo, considerando um nível de significância de 0,05, ou seja, valor de p menor que 0,05. De fato, conforme mostrado da Figura 56 foi observada pouca variação da T_m e V_{inj} na avaliação da T_c , ao passo que, a C_m apresentou uma variação apreciável.

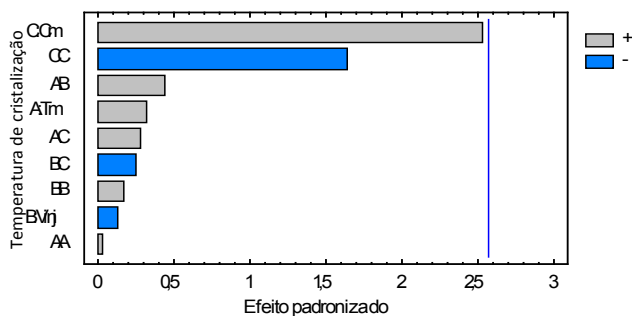
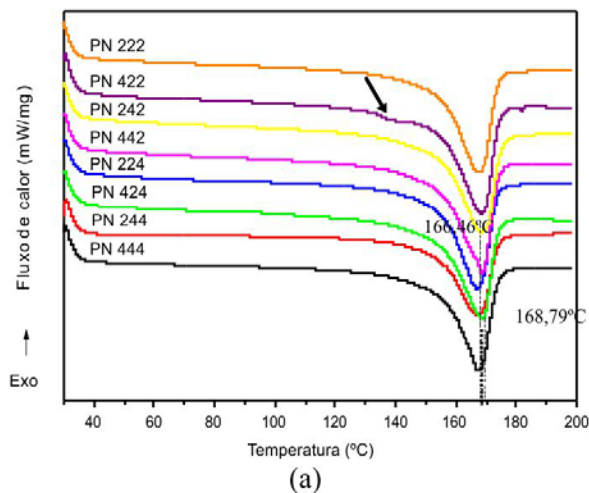


Figura 55: Diagrama de Pareto para a temperatura de cristalização (T_c).

De acordo com VIANA et al. (2002) e KARGER-KOCSIS (1999) a ocorrência de β esferulitos decorre principalmente de altas taxas de cisalhamento e baixas T_m . Como a taxa de cisalhamento é fortemente associada a $V_{inj.}$ e reconhecendo que as variações da T_m e seus efeitos na microestrutura assemelham-se as variações da $T_{inj.}$, o resultado obtido para PN 242 esta condizente com VIANA et al. (2002). BAI et al. (2008) apontam que elevada quantidade de fase β est associada principalmente com a alta tensão de cisalhamento induzindo a cristalização da fase β . Entretanto, estudo conduzido por COSTANTINO et al. (2013)⁽¹⁾ revelou que o intenso cisalhamento do SCORIM pode estar associado a formação de cristalitos de fase γ . Os resultados mostraram que o uso da SCORIM e a adição nanoargila promoveram o aparecimento de cristalitos de fase γ , reduzindo a quantidade de fase β do PP.

A partir dos difratogramas (Figura 52) constatou-se que apenas determinadas condições de processamento favoreceram o aparecimento da fase γ , são elas PN 224, PN 422, PN 533 e PN 133. É importante ressaltar que a amostra PN 533 foi a que apresentou maior intensidade de fase γ . De acordo com De ROSA et al. (2005) apud COSTANTINO et al (2013)⁽²⁾ o PP com alto conteúdo de fase γ apresenta um comportamento típico de material plástico-duro, ou seja, apresenta elevado valor do módulo de flexão. O mesmo se verifica neste estudo pois o aparecimento da fase γ nas amostras PN 533 e PN 133, exposto nos difratogramas da Figura 52, foram associadas com os maiores valores de módulo de flexão como mostra a Tabela 14.

Além do pico de fusão da fase α que é nitidamente identificado nas curvas exotérmicas, o aparecimento do pico de fusão da fase β pode ser observado perto de 145-150°C (ZHU et al., 2011; ZHENG et al., 2004). Avaliando as curvas exotérmicas da Figura 57 foi notado que as amostras PN 422 e PP 331 apresentaram uma discreta descontinuidade ou simplesmente “ombro” assinalado exatamente no intervalo mencionado com uma seta, sugerindo a presença de fase β que foi confirmada pelos resultados de DRX (Figura 52).



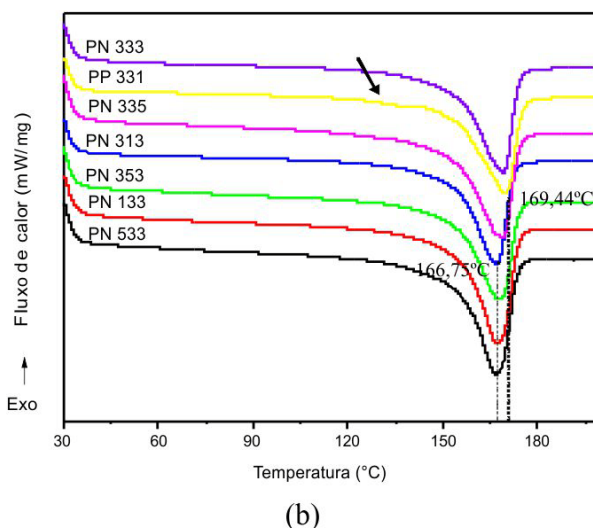


Figura 57: Curvas endotérmicas de fusão - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.

Com base no diagrama de Pareto (Figura 58) a T_f não apresentou efeitos significativos, no nível de significância 0,05, com qualquer dos parâmetros estudados. Entretanto, ao considerar um nível de significância inferior os efeitos quadráticos da T_m e V_{inj} , tornam-se significativos, sendo positiva essas relações. Para efeitos de complementação no que diz respeito ao nível de significância, segue na Tabela 11 os valores de p do teste estatístico F obtidos na ANOVA para a T_f . Avaliando os efeitos individuais para T_f observa-se que está é diretamente proporcional a T_m .

Tabela 11: Valor p da análise de variância para T_f .

Fontes	Valor p
A:Tm	0,3094
B:Vinj	0,7689
C:Cm	0,7926
AA	0,1199
AB	0,7783
AC	0,6840
BB	0,1570
BC	0,9249
CC	0,7965

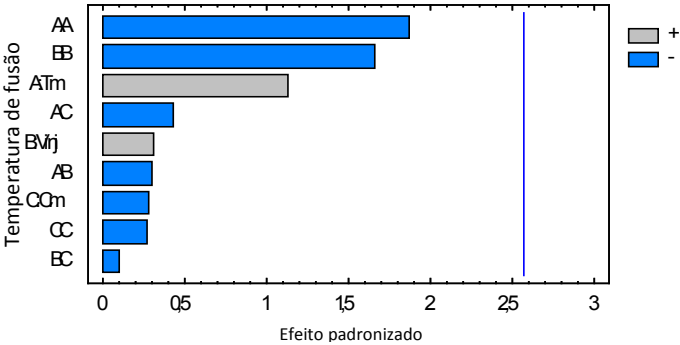


Figura 58: Diagrama de Pareto para a temperatura de fusão (T_f).

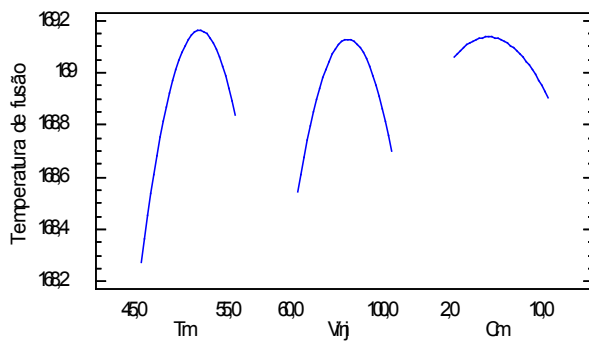


Figura 59: Efeitos individuais de T_m , V_{inj} . e C_m na temperatura de fusão (T_f).

Na Tabela 12 é apresentada o valor da cristalinidade total com o respectivo valor de entalpia de fusão - ΔH_f (média de 2 amostras) para corpos de prova injetados nas diferentes condições experimentais.

Tabela 12: Entalpia de fusão e cristalinidade dos corpos de prova injetados.

Identificação	ΔH_f (J/g)	Cristalinidade (%)
PN 444	103,1	49,32
PN 244	87,4	41,81
PN 424	100,7	48,18
PN 224	101,4	48,52
PN 442	104,2	49,86
PN 242	98,1	46,94
PN 422	82,8	39,62
PN 222	102,5	49,04
PN 533	110,9	53,04
PN 133	105,1	50,26
PN 353	102,7	49,11
PN 313	102,5	49,02
PN 335	97,6	46,71
PP 331	85,7	41,00
PN 333	102,0	48,78

O diagrama de Pareto para a cristalinidade (Figura 60) mostrou que as interações T_m - $V_{inj.}$ e T_m - C_m apresentam efeitos significativos contribuindo de forma positiva. Ao passo que as interações significativas $V_{inj.}$ - C_m e C_m - C_m são inversamente proporcionais a cristalinidade. A T_m quando associada a $T_{inj.}$ define a eficiência da transferência de calor que vai acarretar nas características do núcleo

esferulítico, e consequentemente, na cristalinidade. A relação de proporcionalidade da T_m com a cristalinidade evidencia que quanto maior a T_m em relação a T_{inj} , menor a taxa de resfriamento, e, por conseguinte, os esferulitos tem mais tempo para crescerem e maior é a cristalinidade.

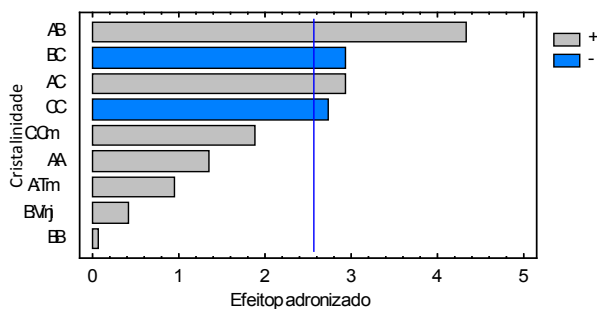


Figura 60: Diagrama de Pareto para a cristalinidade.

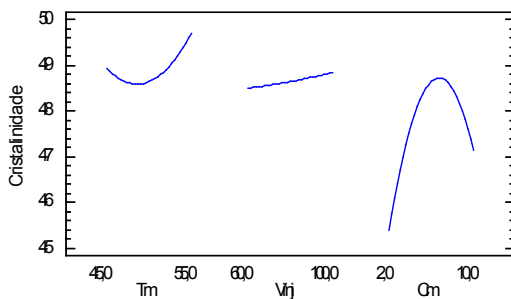


Figura 61: Efeitos individuais de T_m , V_{inj} e C_m na cristalinidade.

A utilização de moldes não-metálicos para a injeção de iPP foi referenciado em alguns trabalhos. SALMORIA et al. (2004) utilizou moldes de ABS obtidos por SL. FOGGIATTO (2004) injetou peças de iPP em aço e moldes ABS fabricados por FDM. YAÑEZ (2005) empregou moldes fabricados em resina epóxi com alumínio. A maior cristalinidade foi encontrada para o molde em resina epóxi tendo em vista que a baixa condutividade térmica conduz a um tempo maior para os cristais se desenvolverem contribuindo para o aumento da cristalinidade.

De acordo com COSTANTINO et al. (2013) ⁽¹⁾ o grau de cristalinidade total foi favorecido pela adição de nanoargila que atuou como agente nucleante. Um elevado nível de cisalhamento adquirido pela SCORIM levou a uma maior cristalinidade. Os autores justificam esse resultado baseado na cristalização induzida pelo cisalhamento. A alta taxa de cisalhamento e a alta temperatura contribuíram para o aumento do grau de cristalinidade do PP. Os valores da cristalinidade alcançaram um máximo de aproximadamente 30% em relação ao PP puro.

ALMEIDA et al. (2006) apontaram que nenhuma variação significativa da cristalinidade foi observada em função de $V_{inj.}$. PERRIN-SARAZIN et al. (2005) destacaram que o nível de cristalinidade foi praticamente similar em todas as amostras de nanocompósitos de PP-argila com resultados compreendidos entre 41% e 44%.

5.5.4. REOLOGIA

As propriedades reológicas fornecem conhecimentos fundamentais sobre o processamento e a morfologia, sendo empregado para avaliar o estado de dispersão das camadas de argila na matriz polipropileno. Medidas viscoelásticas são altamente sensíveis à estrutura em nanoescala e mesoescala de nanocompósitos. Para tanto, a Tabela 12 apresenta o coeficiente angular da curva G' (Pa) versus ω (rad/s) (Figura 62) em baixas frequências (0,1-1 rad/s). Nestas condições as cadeias poliméricas estão completamente relaxadas e alterações na inclinação dessa referida curva estão relacionadas com o efeito de dispersão da argila (CHOW e ISHAK, 2007; LERTWIMOLNUN e VERGNES, 2005; HOFFMANN et al. 2000). Também foram obtidas as curvas de G'' (Pa) versus ω (rad/s) (Figura 63) e η^* (Pa.s) *versus* ω (rad/s) (Figura 63). No entanto, antes de efetuar a varredura de frequência foi necessário verificar a varredura de amplitude para investigar a região viscoelástica linear. Após fixar 1% de deformação, foi dado início as análises de varredura de frequência.

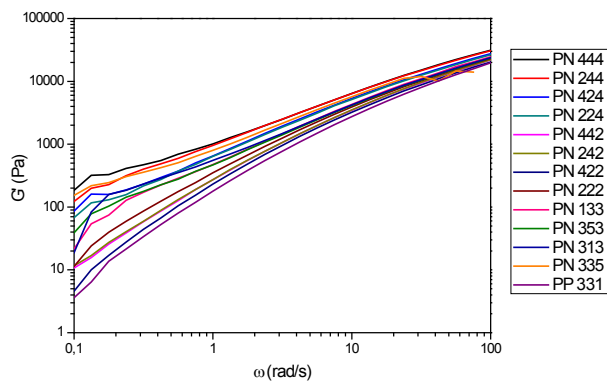


Figura 62: Curvas de G' (módulo de armazenamento) *versus* $\log \omega$ (frequência angular).

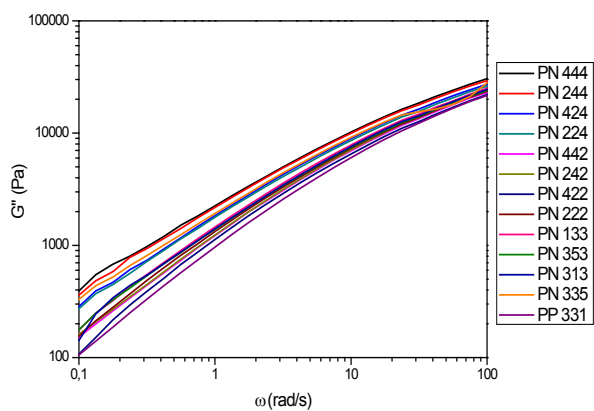


Figura 63: Curvas de G'' (módulo de perda) *versus* $\log \omega$ (frequência angular).

Em baixas frequências (0,1 rad/s) as curvas G' versus ω , exibidas na Figura 62, apresentam diferentes inclinações (coeficientes angulares), que estão associadas à distintos graus de dispersão das lamelas na matriz de PP. A literatura aponta que o aumento de G' em baixas frequências e, conseqüentemente, com a menor inclinação da curva (intervalo da frequência angular = 0,1-1 rad/s) está associado a um comportamento pseudo-sólido decorrente da formação de uma rede de percolação (CHOW e ISHAK, 2007; LERTWIMOLNUN e VERGNES, 2005). Alguns autores evidenciam que a presença desse tipo de estrutura depende da concentração de argila. De acordo com REN et al. (2000) por conta da alta anisotropia das plaquetas de argila, essa rede de percolação pode ser formada em baixa concentração de argila. No entanto, LERTWIMOLNUN e VERGNES (2006) atribuem o aumento de G' as diferenças do estado de esfoliação. ZHAO et al. (2005) no estudo de nanocompósitos de poliestireno/argila acrescentam que a formação da rede de percolação é observada quando estes atingem um elevado grau de dispersão. Na mesma linha RUSSO et al. (2006) apresentaram idêntica discussão.

Os coeficientes angulares da curva G' versus ω foram calculados e apresentados na Tabela 13. Os resultados revelaram que os menores valores foram obtidos para as amostras PN 422, PN 242 e PN 442, indicando que nessas condições a dispersão das lamelas na matriz de PP é mais intensa.

Tabela 13: Coeficiente angular da curva G' (módulo de armazenamento) *versus* ω (frequência angular) em baixas frequências (0,1-1 rad/s).

Identificação	Coeficiente Angular
PN 444	2,963
PN 244	2,967
PN 424	2,796
PN 224	2,802
PN 442	2,463
PN 242	2,462
PN 422	2,403
PN 222	2,577
PN 533	-
PN 133	2,702
PN 353	2,679
PN 313	2,774
PN 335	2,856
PP 331	-
PN 333	2,640

A Figura 64 mostra os resultados de η^* (Pa.s) *versus* ω (rad/s), indicando que o PP puro obteve a menor viscosidade quando comparado com as demais amostras de compósitos. Essa tendência é consistente com os dados do índice de fluidez apresentado na Tabela 6. Acredita-se que a presença de nanoargila restringe a mobilidade das cadeias e,

consequentemente, gera um aumento da viscosidade. O perfil da curva exibida na Figura 63 revela que a viscosidade vai diminuindo com o aumento da frequência angular. Esse comportamento revela que baixas taxas de cisalhamento as lamelas de silicato encontram-se bem separadas sendo acompanhado pelo aumento da viscosidade. Em contrapartida, na condição de altas taxas de cisalhamento as lamelas encontram-se orientadas na direção do fluxo causando uma redução da viscosidade.

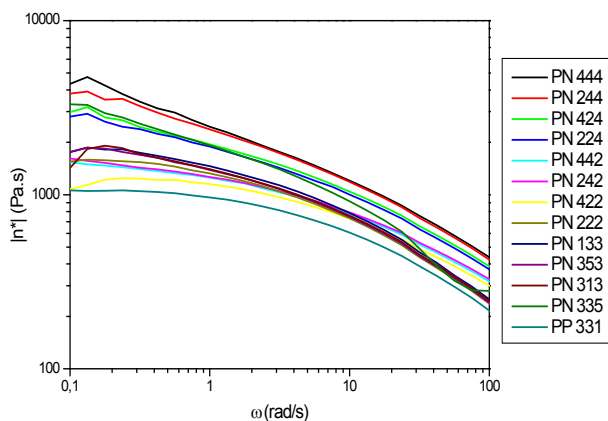


Figura 64: Curvas de η^* (viscosidade complexa) *versus* ω (frequência angular)

5.5.5. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

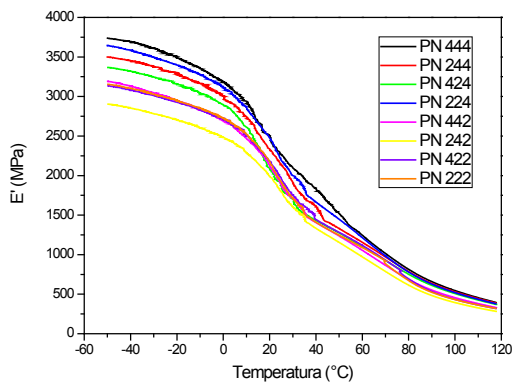
As características viscoelásticas do PP puro e de suas composições com masterbatch, nas diferentes condições de processamento, foram avaliadas utilizando a análise dinâmico-mecânica

(DMA). A sensibilidade desta técnica possibilitou que pequenas variações na morfologia fossem detectadas por meio da determinação da tangente de perda ($\tan \delta$), que relaciona a razão entre o módulo viscoso ou módulo de perda (E'') e o módulo elástico ou o módulo de armazenamento (E'). O E'' está associado com a energia que é dissipada e o E' com a rigidez do material.

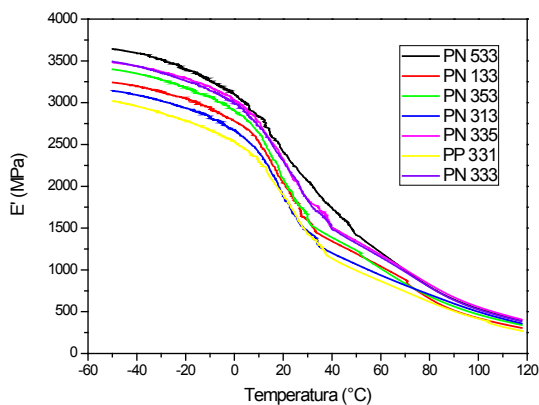
A Figura 65 ilustra o conjunto de curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para todas as amostras nas diferentes condições de processamento. As curvas apresentaram o mesmo perfil com uma acentuada queda de E' exatamente na faixa de temperatura próxima da T_g do PP. De acordo com a Figura 65 (b) a amostra PN 533 que apresentou um dos maiores valores de E' (3656 MPa) é exatamente a que obteve o maior grau de cristalinidade (53,06%), sendo consistente com o apresentado por JÚNIOR (2006) no estudo de obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos. Contudo, FUJIYAMA et al. (1988) destacaram que um elevado valor de E' pode ser obtido mesmo em baixos percentuais de cristalinidade tendo em vista que no ensaio de flexão a solicitação é dada preferencialmente nas camadas mais externas do moldado. Além disso, o menor valor de E' foi obtido para a amostra PN 242 (2896 MPa) – Figura 65a – justamente a que revelou maior % pele, sugerindo uma relação inversa entre ambas. Nessa mesma linha, constatou-se que a amostra PN 444 (3725 MPa) mostrou o maior valor de todas as amostras estudadas com um dos menores valores de % pele, confirmando o que foi exposto anteriormente. Com exceção da amostra PN 242, todas as demais amostras apresentaram valores de E' superiores ao PP 331 – PP puro (3019 MPa), indicando que o ganho em E' pode

ser atribuído à presença da nanoargila com elevado módulo em consonância com as diferentes condições de processamento adotadas. É importante ressaltar que todos os valores de E' mencionados anteriormente foram referenciados na temperatura de -50°C , conforme mostra a Figura 54.

A partir da curva de E' foi possível verificar que a nanoargila apresentou um efeito reforçante na matriz de PP, proporcionando um aumento de E' para as amostras avaliadas em relação ao PP puro. Para efeitos de comparação variando apenas as concentrações de masterbatch observou-se que as amostras PN 335 (12% de masterbatch) e PN 333 (6% de masterbatch) exibiram valores de E' aproximadamente 12% superiores ao PP 331 (PP puro). No entanto, esse efeito não foi observado para a amostra PN 242, conforme relatado anteriormente. Os resultados de BISCHOFF et al. (2013), no estudo de dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom, mostraram que o efeito reforçante da argila não foi observado nos sistemas com 1% de argila em virtude da própria concentração de argila que ao ser baixa não consegue alcançar uma distribuição suficiente para atuar como agente reforçante. Baseado no estudo conduzido por BISCHOFF et al. (2013) verificou-se por meio da Figura 65 que as demais amostras com os menores teores de masterbatch (PN 442, PN 422 e PN 222) apresentaram valores de E' justamente bem próximos do PP 331, evidenciando baixa capacidade de reforço.



(a)

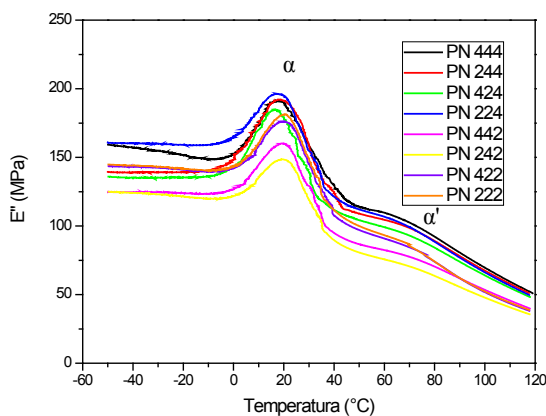


(b)

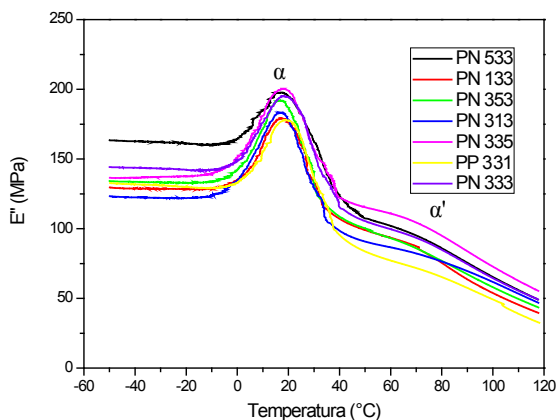
Figura 65: Curvas do módulo de armazenamento (E') *versus* temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.

A Figura 66 exibe a temperatura de transição das fases amorfa (α) e amorfa-rígida (α') a partir do módulo de dissipação viscosa (E''). A

transição α é associada a temperatura de transição vítrea (T_g) que é identificada como a temperatura onde ocorre um máximo do pico da curva de E'' . Contudo, alguns estudos mencionam que a T_g também pode ser determinada a partir da curva de $\tan \delta$. A transição secundária (α'), que normalmente aparece como um “ombro”, refere-se a relaxação das cadeias de longas interligações entre os domínios cristalinos do PP. Observou-se a partir da Figura 66a que maiores quantidades de nanoargila levaram a um maior valor de E'' definindo uma relação de proporcionalidade entre estes. Segundo SANTOS (2007) o aumento da intensidade do pico sugere que os cristais tornam-se menos perfeitos, pois o número de segmentos amorfos no cristal foi aumentado.



(a)



(b)

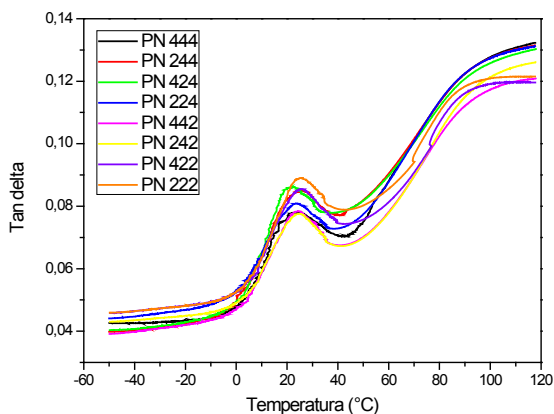
Figura 66: Curvas do módulo de perda (E'') *versus* temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.

Pela Figura 67 foi possível examinar a dependência de $\tan \delta$ com a temperatura. É reconhecido que o máximo do pico da curva de $\tan \delta$ *versus* temperatura indica a temperatura de transição vítrea (T_g) do material e está associada com a movimentação molecular das cadeias. Nota-se que não houve mudanças significativas nos valores de T_g nas diferentes condições de processamento. O mesmo comportamento foi relatado por JÚNIOR (2006) sendo justificado pela formação de uma morfologia predominantemente do tipo delaminada ou esfoliada. No entanto, aqui neste estudo não foi observada uma estrutura esfoliada que é referenciada pela ausência de pico em relação a nanoargila (masterbatch) na análise de DRX. Portanto, sugere-se que houve uma

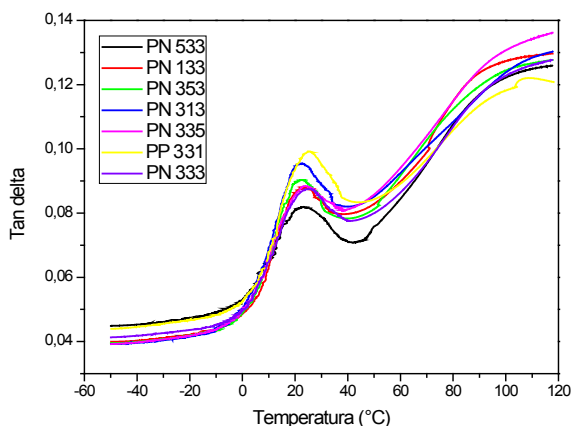
degradação do surfactante não apresentando diferenças na T_g , de modo a confirmar os resultados observados na DRX do deslocamento para maiores ângulos. Considerando uma similaridade do masterbatch com o estudo apresentado por OLIVEIRA (2010), a referida suposição pode ser ainda apoiada ao verificar a Figura 38 que mostra na curva de dTG o surfactante revelando uma temperatura de decomposição de 203,6°C, sendo esta inferior a adotada aqui no processo de injeção. A literatura aponta que a possibilidade de degradação do surfactante durante o processamento reduz a eficiência de intercalação/esfoliação iPP-nanoargila tendo em vista que a d_{001} será diminuída. Resultados do estudo de VELASCO et al. (2006) revelaram que no caso de nanocompósitos de PP/argila a T_g é observada em temperaturas similares ou menores que o PP puro sendo atribuído diversos fatores. Por outro lado, alguns estudos mostram que em nanocompósitos de PP a T_g é deslocada para maiores temperaturas em relação ao sistema puro (ZHANG et al. 2004; MA et al. 2001). Os autores MORELLI (2009); GOPAKUMAR et al. (2002); NAM et al. (2001) atribuem o aumento da T_g em nanocompósitos quando é formada uma estrutura intercalada de modo que o polímero encontra-se confinado entre as lamelas da argila ocorrendo desta forma a perda de mobilidade das cadeias poliméricas.

A partir da Figura 67 observa-se diferentes alturas do pico de $\tan \delta$, que está diretamente relacionada com a interação carga-matriz, ou seja, avalia o grau de compatibilização interfacial. Baixos valores da altura do pico de $\tan \delta$ traduzem elevada interação polímero argila. Assim, a diminuição de intensidade do pico de $\tan \delta$ sugere que o número de segmentos amorfo em movimento seja reduzido, devido à maior interação PP-nanoargila, o qual restringe o movimento desses

segmentos. Com base na altura do pico de $\tan \delta$ pode-se admitir por meio da Figura 67 que a interação PP-nanoargila foi superior para a amostra PN 533. Esse comportamento foi apoiado pelos resultados da curva de E' onde foi evidenciado o maior valor justamente para a amostra PN 533, o que sugere efetiva transferência do esforço mecânico da matriz de PP para a nanoargila. Porém, para a amostra PN 242 apesar de ter sido observado uma forte interação o resultado de E' não foi condizente com o ocorrido. Esses resultados aqui obtidos conduzem a suposição de que uma outra variável exerceu grande influência sobre o comportamento de interação.



(a)



(b)

Figura 67: Tangente de perda (Tan delta ou Tan δ) *versus* temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.

A DMA ainda permitiu realizar ensaio quase-estático que forneceu informação do módulo de flexão, obtido da inclinação da curva de tensão *versus* deformação na região linear, correspondente a 0,2 e 0,4% de deformação.

A Tabela 14 apresenta os resultados do ensaio quase-estático referente aos valores médios e seus respectivos desvios padrões do módulo de flexão (E), entre 0,2 e 0,4% de deformação. Além disso, a referida tabela também explora os valores médios com os desvios padrões de tensão (σ) obtidos a 2% de deformação, ressaltando que a força limite de 18N imposta durante o ensaio não foi suficiente para a fratura das peças.

Tabela 14: Módulo de flexão e tensão a 2% de deformação para todas as amostras avaliadas.

Identificação	Módulo de flexão (E) - MPa	Tensão a 2% de deformação (σ) - MPa
PN 444	1117 \pm 15,01	20,12 \pm 1,51
PN 244	1130 \pm 26,27	19,77 \pm 0,294
PN 424	1118 \pm 17,67	19,29 \pm 1,13
PN 224	1050 \pm 9,452	19,05 \pm 0,482
PN 442	1056 \pm 2,121	19,50 \pm 1,06
PN 242	1061 \pm 2,646	19,12 \pm 1,10
PN 422	1073 \pm 44,71	19,24 \pm 0,691
PN 222	1055 \pm 2,000	19,55 \pm 1,19
PN 533	1433 \pm 39,55	26,33 \pm 0,622
PN 133	1376 \pm 26,58	24,85 \pm 0,440
PN 353	1054 \pm 8,485	20,07 \pm 0,976
PN 313	1024 \pm 19,66	19,30 \pm 0,276
PN 335	1044 \pm 40,46	19,83 \pm 0,727
PP 331	870 \pm 30,01	16,94 \pm 0,917
PN 333	1005 \pm 28,20	18,72 \pm 0,280

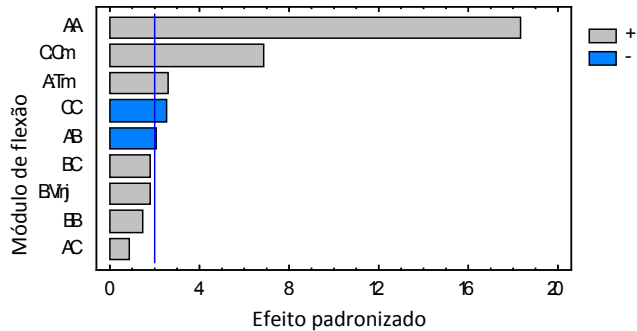


Figura 68: Diagrama de Pareto para o módulo de flexão.

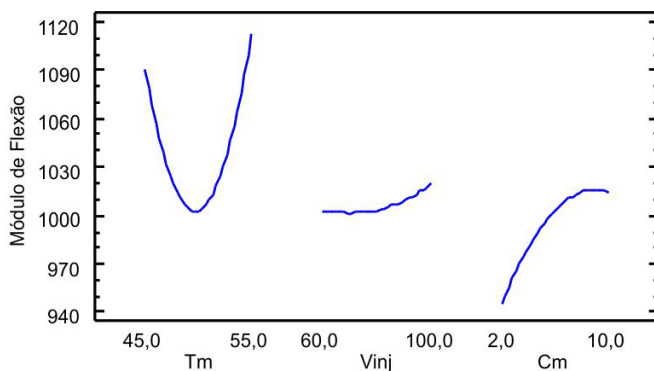


Figura 69: Efeitos individuais de T_m , V_{inj} e C_m para o módulo de flexão.

Como mostra o Diagrama de Pareto (Figura 68), a T_m (efeito quadrático) e a C_m (efeito linear) resultaram em mudanças estatisticamente significantes, ambos contribuindo positivamente. Assim, comprova-se o aumento da rigidez por pequenas quantidades de argila, razão principal da adição desta carga, visto a limitação de aplicação do iPP devido a falta de rigidez. Complementando com o gráfico de efeitos individuais (Figura 69) salienta-se que essa contribuição tende a ser linear e proporcional a quantidade de nanoargila presente. Os resultados também indicam aumento de rigidez em níveis baixos ou altos de T_m , sendo portanto encontradas menor rigidez para valores intermediários de T_m .

Uma possível explicação seriam fenômenos competitivos atuando simultaneamente. Em temperaturas altas do molde, o menor gradiente térmico pode contribuir para o maior aporte térmico total, com crescimento dos cristais e assim maior cristalinidade. Já em temperaturas muito baixas, o rápido congelamento gera calor por fricção

suficiente para influenciar a cristalinidade. Ainda com baixas temperaturas de molde, o maior gradiente térmico poderia favorecer o aparecimento de cristais menores, mas novamente faltam indícios para apoiar a explicação devido a pouca influência detectada da T_m nos valores de T_c .

No estudo realizado por MISRA et al. (2012) o aumento da cristalinidade e a redução do tamanho dos esferulitos favoreceram o aumento do módulo de flexão. Os autores justificam esse desempenho com base nos efeitos de reforço que sobrepõe o de nucleação da nanoargila, além de outros fatores como a espessura das lamelas e a natureza da interface. O módulo de flexão aumentou de 1450 MPa (PP puro) para 1825 MPa (PP com 4% de nanoargila).

POTÂRNICHE et al. (2013) analisaram o efeito da concentração de argila e dois compatibilizantes para investigar as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP/argila, e verificaram o valor de módulo de flexão de 1784 MPa. Foi obtido esse valor para o nanocompósito contendo 4% de nanoargila modificada com poliétermonoamina (comercialmente conhecido como Elastamine RE1-2007) e SEBS-MA (estireno-etileno-butileno-estireno graftizado com anidrido maleico) como compatibilizante. Em nível de comparação, o PP puro obteve 1675 MPa e o nanocompósito em que foi utilizado PP-MA (polipropileno graftizado com anidrido maleico) como compatibilizante foi alcançado um valor de 1504 MPa. Os autores justificam que a formação de uma interface mais flexível, em relação à presença de uma fase elastomérica (SEBS) influência na rigidez.

LÓPEZ-QUINTANILLA et al. (2006) realizaram um estudo bastante completo com três diferentes compatibilizantes além de três

tipos de argila, ambos com variadas proporções, para avaliar a dispersão da argila bem como as propriedades mecânicas. O PP puro e os nanocompósitos de PP/PP-g-MA 4, 20A (84% PP, 12% PP-g-MA e 4% 20A) e PP/PP-g-MA 6, 20A (76% PP, 18% PP-g-MA e 6% 20A) apresentaram valores de módulo de flexão de 1182 MPa, 1630 MPa e 1650 MPa, respectivamente. Dos quinze compósitos avaliados esses foram os que apresentaram maiores valores de módulo de flexão justamente devido ao grau de esfoliação da organoargila, observadas via DRX e MET. É importante ressaltar que os resultados expostos anteriormente foram obtidos após a segunda etapa de mistura sendo inicialmente preparado um masterbatch em uma extrusora e posteriormente os nanocompósitos foram preparados em uma injetora.

PASCUAL et al. (2009) utilizaram diferentes proporções de PP-g-MA:MMT para avaliar as propriedades finais da matriz de polipropileno modificada com montmorilonita baseada em organoargila. A adição de PP-g-MA/MMT mesmo que em menor proporção provocou um aumento significativo do módulo de flexão, cerca de 4x maior, em relação ao PP puro. Os melhores resultados de módulo de flexão foram obtidos para proporções 3:1, por volta de 850 MPa, estando de acordo com as análises de DRX e MET.

As Figuras 70 e 71 mostram o diagrama de pareto da tensão 2% de deformação e os efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na tensão 2% de deformação, respectivamente. Os resultados foram bastantes semelhantes ao do módulo, indicando uma boa linearidade mecânica nas faixas de deformação avaliadas (0-2%).

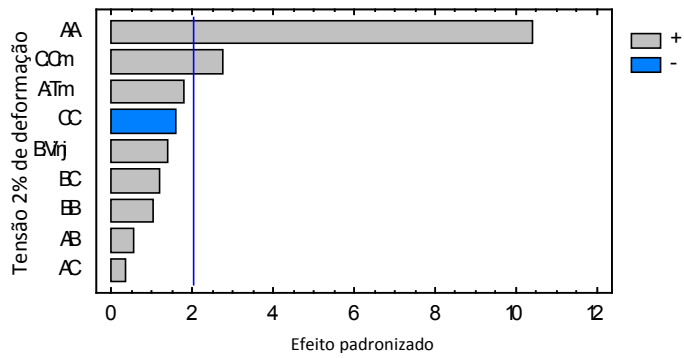


Figura 70: Diagrama de pareto da tensão 2% de deformação.

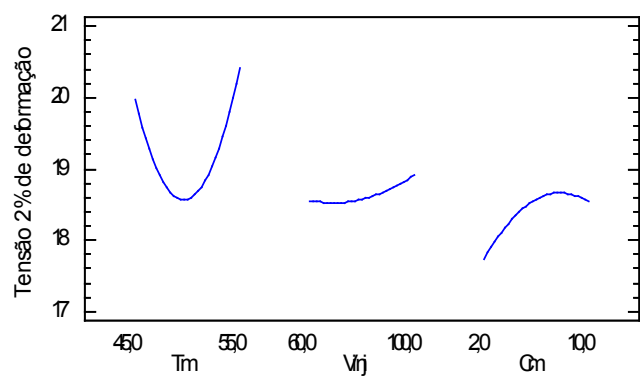


Figura 71: Efeitos individuais de T_m , V_{inj} , e C_m na tensão 2% de deformação.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como escopo a utilização de um molde híbrido (inserto macho intercambiável em resina epóxi-fibras curtas de aço e inserto fêmea em aço) e a adição de uma carga de reforço (nanoargila) na injeção de PP, sob diferentes condições de processamento. As vantagens deste molde híbrido decorrem principalmente da fabricação de produtos customizados e do ponto de vista mercadológico o rápido lançamento deste no mercado, associado ao baixo custo.

Os resultados de MOLP revelaram uma morfologia típica pele-núcleo mostrando que o material constituinte do molde afeta fortemente a espessura da pele, sendo observado para uma mesma condição de processamento maiores valores do lado do aço tendo em vista a maior eficiência da transferência de calor. Por outro lado, a baixa condutividade térmica da resina resultou em uma pele menos espessa. A maior % pele foi obtida para a amostra PN 242 alcançando 35% enquanto que a menor foi de 17% referente à amostra PN 244. Uma análise mais detalhada do núcleo esferulítico revelou uma diminuição do tamanho e maior densidade dos esferulitos em relação ao iPP puro, conforme foi evidenciado nas micrografias.

A partir da lei de Bragg que relaciona a distância interlamelar (d_{001}) com o ângulo 2θ sugere-se por meio dos resultados que a inserção do polímero nas camadas da nanoargila foi dificultada ao observar a diminuição da d_{001} sendo acompanhado pelo aumento do ângulo 2θ . No entanto, somente por meio da análise complementar de microscopia eletrônica de transmissão é possível afirmar que não ocorreu

intercalação e/ou esfoliação. Ainda por meio da DRX foi possível observar nos difratogramas que especificamente para as amostras PN 533 e PN 133 onde houve o aparecimento da fase γ foram obtidos os maiores valores do módulo de flexão, 1433 MPa e 1376 MPa, respectivamente. Em nível de comparação, o PP puro alcançou um valor de 870 MPa, representando um aumento de aproximadamente 65% para a amostra de maior valor (PN 533). Assim, a baixa rigidez do iPP que limita o uso em aplicações aumentou com a adição de 6% de masterbatch que contém a nanoargila, o qual apresenta elevado módulo.

A análise de DSC revelou que o efeito nucleante da nanoargila na matriz de iPP foi evidenciada pelo aumento da T_c . A utilização de um inserto não-metálico provocou diferenças significativas na morfologia por conta da baixa condutividade térmica da resina em relação ao material metálico (aço). Tal característica proporcionou um tempo maior para que os esferulitos criassem sítios de nucleação, e consequentemente, aumentasse o grau de cristalinidade. A associação do molde híbrido com a nanoargila favoreceram um aumento significativo da cristalinidade sendo alcançado 53% para a amostra PN 533, sob determinada condição de processamento, enquanto o iPP puro (PP 331) foi de 41%, obtendo um aumento de aproximadamente 30%. Nesse amostra específica, a maior T_m (60°C) refletiu na menor taxa de resfriamento permitindo o desenvolvimento de um maior grau de cristalinidade. Com base nesses resultados pode-se dizer que a cristalinidade tem efeito direto no módulo de flexão.

Os ensaios dinâmicos-mecânicos revelaram aspectos bem interessantes do ponto de vista do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. O efeito de reforço da carga (nanoargila) na

matriz de iPP foi confirmado por valores superiores de E' , na temperatura de -50°C , em relação ao iPP Puro. Contudo, amostras com baixa concentração de masterbatch (2%) ou 1% de nanoargila não apresentou tal efeito pelo fato dessa concentração não conseguir alcançar uma distribuição suficiente para atuar como agente reforçante. A amostra PN 533 apresentou um dos maiores valores de E' (3656 MPa). Os resultados sugerem que E' é inversamente proporcional a % pele, região de natureza notavelmente orientada e rígida.

A T_g , revelada como o pico máximo de $\tan\delta$, não apresentou diferenças apreciáveis entre as amostras. Foi observada uma ligeira redução da T_g nas amostras avaliadas em relação ao iPP puro. A redução da altura do pico de $\tan\delta$ revela um aumento da interação interfacial PP-nanoargila. A boa adesão na interface promove uma eficiente transferência de solicitação mecânica da matriz de iPP para a nanoargila. Com base na altura do pico de $\tan\delta$ observou-se que a menor magnitude foi obtida para a amostra PN 533, indicando dessa forma uma melhor interação.

No âmbito do desenvolvimento deste estudo, foi observado que o maior módulo de flexão da amostra PN 533 pode ser devido à combinação de diversos fatores como o efeito de reforço da nanoargila, elevada adesão superficial e maior cristalinidade além do surgimento da fase γ .

Acredita-se que este trabalho tenha preenchido uma lacuna importante na injeção de PP/nanoargila no tocante molde híbrido. Como consequência, destaca-se as seguintes contribuições para a comunidade científica:

- planejamento experimental empregado possibilitou explorar uma ampla janela de processamento;
- compreensão mais sólida da influência dos parâmetros de injeção (temperatura do molde e velocidade de injeção) além da concentração de masterbatch sobre a estrutura morfológica e propriedades mecânicas quando se utiliza molde híbrido;
- reconhecimento de que o efeito da condutividade térmica do material constituinte do molde pode afetar significativamente suas propriedades;

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a morfologia cristalina ao longo da espessura das peças seccionando camadas na direção do fluxo realizando o embutimento em resina epóxi.
- Estimar a densidade de cada camada utilizando coluna de gradiente. Ao longo da espessura da peça existe uma diferença significativa de densidade que possivelmente pode estar associada a orientação molecular.
- Utilizar a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para uma melhor compreensão da estrutura morfológica formada de modo a complementar os resultados de DRX.
- Empregar o espalhamento de luz em baixo ângulo (SALS) para determinar o diâmetro médio dos esferulitos e correlacionar com as propriedades.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS, C. H.; FERREIRA, C. V.; PETRUSH, G.; CARVALHO, J.; SANTOS, J. R. L.; SILVA, J. V. L.; VOLPATO, N. **Ferramental rápido**. Prototipagem rápida – tecnologias e aplicações. Editora Blucher, São Paulo, 2007.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering, vol. 28, pp.1-63, 2000.

ALLINGER, N.; CAVA, M. Química Organica. [S.l.]: Guanabara Dois, 1978. ISBN 9788570300669.

ALMEIDA, A. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. **Influência da variação da velocidade de injeção na orientação molecular de moldados de polipropileno**. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu-Paraná, 2006.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. **Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. Revista Matéria, vol. 11 (1), pp. 30-40, 2006.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W.A B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. **Processing and characterization of polyethylene/brazilian clay nanocomposites**. Materials Science and Engineering, vol. A445-446, pp. 141-147, 2007.

BARBAS, J. M.; MACHADO, A. V.; COVAS, J. A. **Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer-organoclay nanocomposites**. Chemical Engineering Science, vol. 98, pp. 77-87, 2013.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional.** Cerâmica, vol. 52, pp. 264-268, 2006.

BARETA, D. R.; POUZADA, A. S.; COSTA, C. A. **The effect of rapid tooling materials on mechanical properties of tubular mouldings.** International Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI 2007, Ghent, Bélgica, 2007.

BARETA, D. R.; ZEILMANN, R. P.; POUZADA, A. S.; COSTA, C. A. **Application of alternative materials in hybrid mould cores.** RPD – Building the Future by Innovation. Marinha Grande, Portugal, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos, 2ª edição, Unicamp, Campinas, 1995.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. BRUNS, R.E. Como fazer experimentos, 4ª edição, Artmed Editora S. A., 2010.

BETTINI, S. H. P. Funcionalização de polipropileno com anidrido maleico por processamento reativo. 1997. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BISCHOFF, E.; SANTOS, K. S.; LIBERMAN, S. A.; MAULER, R. S. **Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom.** Polímeros, vol. 23, pp. 832-838, 2013.

BOUMBIMBA, R. M.; BOUQUEY, M.; MULLER, R.; JOURDAINNE, L.; TRIKI, B.; HÉBRAUD, P.; PFEIFFER, P. **Dispersion and morphology of polypropylene nanocomposites: Characterization**

based on a compact and flexible optical sensor. Polymer Testing, vol. 31, pp. 800-809, 2012.

BRAGA, F. C. C. **Nanocompósitos de elastômero termoplástico à base de PP/EPDM/argila organofílica.** 2010. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

BRITO, A.M.; CUNHA, A.M.; POUZADA, A.S; CRAWFORD, R.J. **Predicting the skin-core boundary location in injection mouldings.** International Polymer Processing, vol. 6, pp. 370-378, 1991.

BRITO, A. M. **Moldes de injeção para termoplásticos.** Apostila da disciplina de Projecto de Moldes. Universidade do Minho – Departamento de Engenharia de Polímeros, Guimarães, Portugal, 2000.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de caracterização.** 1ª Edição. São Paulo: Artliber, Editora, 2003.

CAVALHEIRO, A. Z. **Estudo das variáveis do controle do processo de moldagem de termoplásticos por injeção em ferramentas fabricadas por estereolitografia.** 2004. Qualificação (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAVALHEIRO, A. Z. ⁽¹⁾ **Influência dos parâmetros de moldagem na estrutura e propriedades de peças de paredes espessas e finas de polipropileno isotático injetadas em moldes-protótipo fabricados por vazamento de resina epóxi.** 2007. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAVALHEIRO, A. Z. ⁽²⁾ **Moldagem por injeção.** Apostila do Curso Técnico em Transformação de Termoplásticos. CEFETRS, 2007.

CAVALHEIRO, A. Z. ⁽³⁾ **Moldes de injeção.** Apostila do Curso Técnico em Transformação de Termoplásticos. CEFETRS, 2007.

CERMÁK, R.; OBADAL, M.; PONÍZIL, P; POLÁSKOVÁ, M.; STOKLASA, K; LENGÁLOVÁ, A. **Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I Structure vs. processing parameters.** European Polymer Journal, vol. 41, pp. 1838-1845, 2005.

CHEN, B.; EVANS, R. G. **Elastic moduli of clay platelets.** Scripta Materialia, vol. 54, pp. 1581-1585, 2006.

CHEN, J-H.; TSAI, F-C.; NIEN, Y-H.; YEH, P-H. **Isothermal crystallization of isotatic polypropylene blended with low molecular weight atatic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development.** Polymer, vol. 46, pp. 5680-5688, 2005.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. **Nylon 6 nanocomposites by melt compounding.** Polymer, vol. 42, pp. 1083-1094, 2001.

CHO, W. S.; ISHAK, M. **Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites.** Polymer Letters, vol.1 (2), pp. 77-83, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. ⁽¹⁾ **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades.** Química Nova, vol. 30, pp. 146-152, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. ⁽²⁾ **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão** Química Nova, vol. 30, pp. 1282-1294, 2007.

CONSTANTINO, A.; PETTARIN, V.; VIANA, J.; PONTES, A.; POUZADA, A.; FRONTINI, P. **Microstructure of PP/clay nanocomposites produced by shear induced injection moulding.** Procedia Material Science, vol. 1, pp. 34-43, 2012.

COSTANTINO, A.; PETTARIN,V.; VIANA, J.; PONTES, A.;
POUZADA, A.; FRONTINI, P. **Morphology-performance relationship of PP-nanoclay composites processed by shear controlled injection moulding.** Polymer International, vol. 62, pp. 1589–1599, 2013 ⁽¹⁾.

COSTANTINO, A.; PETTARIN,V.; VIANA, J.; PONTES, A.;
POUZADA, A.; FRONTINI, P. **Polypropylene/cly nanocomposites produced by shear controlled orientation in injection moulding: deformation and fracture properties.** Journal of Mechanical Engineering, vol. 59, pp. 697-704, 2013 ⁽²⁾.

CUNHA, A. M.; POUZADA, A. S. **Processo de moldação por injeção.** Apostila da disciplina de Processamento de Polímeros II. Universidade do Minho – Departamento de Engenharia de Polímeros, Guimarães, Portugal, 2000.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L. CHANG, D.; KIM, S; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. **Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites.** Polymer, vol. 42, pp. 9513-9522, 2001.

De ROSA, C.; AURIEMMA, F.; PAOLILLO, M.; RESCONI, L.; CAMURATI, L. **Crystallization behavior and mechanical properties of regiodefective, highly stereoregular isotactic polypropylene: Effect of regiodefects versus stereodefects and influence of the molecular mass.** Macromolecules, vol. 38, pp. 9143-9154, 2005.

DESHMANE, C.; YUAN, Q.; PERKINS, R. S.; MISRA, R. D. K. **On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: the effect of clay-polymer interaction.** Materials Science and Engineering A, vol. 458, pp. 150–157, 2007.

DING, C.; JIA, D.; HE, H.; GUO, B.; HONG, H. **How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene.** Polymer Testing, vol. 24, pp. 94-100, 2005.

DING, Y.; LAN, H.; HONG, J.; WU, D. **An integrated manufacturing system for rapid tooling based on rapid prototyping.** Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, vol. 20, pp. 281-288, 2004.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. **Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 39, pp. 1177-1191, 2008.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. ⁽¹⁾ **Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterization of polypropylene/clay nanocomposites.** Materials Science and Engineering A, vol. 527, pp. 1617-1622, 2010.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. ⁽²⁾ **Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol. 51, pp. 816-824, 2010.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS A. B.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos.** Química Nova, vol. 27 (5), pp. 798-806, 2004.

FOGGIATO, J. A. **Utilização do processo de modelagem por fusão e deposição (FDM) na fabricação rápida de insertos para injeção de termoplásticos.** 2005. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Nylon 6 composites: the effect of matrix molecular weight.** Polymer, vol. 42, pp. 9929-9940, 2001.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties.** Polymer, vol. 43, pp. 5915-5933, 2002.

FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. **Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/ clay nanocomposites.** Polymer, vol. 45, pp. 2321-2331, 2004.

FRONTINI, P. M; POUZADA, A. S. Editorial corner – a personal view. **Is there any chance for polypropylene/clay nanocomposites in injection molding?** Express Polymer Letters, vol. 5, pp. 661, 2011.

FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. **Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites.** Journal of Membrane Science, vol. 282, pp. 142-148, 2006.

FUJIYAMA, M.; WAKINO, T.; KAWASAKI, Y. **Structure of skin layer in injection molded polypropylene.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 35, pp. 29-49, 1988.

FURLAN, L. G.; FERREIRA, C. I.; DAL CASTEL, C.; SANTOS, K. S.; MELLO, A. C. E.; LIBERMAN, S. A.; OVIEDO, M. A. S.; MAULER, R. S. **Effect of processing conditions on the mechanical and thermal properties of high-impact polypropylene nanocomposites.** Materials Science and Engineering A, vol. 528, pp. 6715-6718, 2011.

GALDÁMEZ, E.V.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** 2002. Dissertação

(Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade São Paulo, São Carlos.

GE Plastics. Moldagem por injeção – variáveis do processo.

Disponível

em:

<http://www.geplastics.com.br/resins/techsolution/technifacts/variaveis_processo.html> (Acesso em: 08/06/2009).

GIANELLI, W.; FERRARA, G.; CAMINO, G.; PELLEGGATTI, G.; ROSENTHAL, J.; TROMBINI, R. C. **Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites.** Polymer, vol. 46, pp. 7037-7046, 2005.

GICÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. **Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion.** European Polymer Journal, vol. 39, pp. 945-950, 2003.

GODEC, D.; SERCER, M.; RUJNIC-SOKELE, M.; **Influence of hybrid mould on moulded parts properties.** Rapid Prototyping Journal, vol. 14, pp. 95-101, 2008.

GOLEBIEWSKI, J.; GALESKI, A. **Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA.** Composites Science and Technology, vol. 67, pp. 3442-3447, 2007.

GOPAKUMAR, T. G.; LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. **Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites.** Polymer, vol. 43, pp. 5483-5491, 2002.

GRADYS, A.; SĄJKIEWICZ, P.; MINAKOV, A. A.; ADAMOVSKY, S.; SCHICH, C.; HASHIMOTO, T.; SAIJO, K. **Crystallization of polypropylene at various cooling rates.** Materials Science and Engineering A, vol. 413-414, pp. 442-446, 2005.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos – projetos e princípios básicos**. Editora Artliber, São Paulo, 2004.

HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. **Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 67, pp. 87-92, 1998.

HEMAIS, C. A. **Polímeros e a indústria automobilística**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, pp. 107-114, 2003.

HERNÁNDEZ, P.; ARES, E.; POUZADA, A. S. **New trends on the design and manufacture of injection moulds – reusability and recycling**. International Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI 2005, Ghent, Bélgica, 2005.

HILTON, P. D.; JACOBS, P. F. **Rapid Tooling: technologies and industrial applications**. New York: Marcel Dekker, 2000, 269p.

HOFFMANN, B.; KRESSLER, J.; STOPPELMANN, G.; FRIEDRICH, C.; KIM, G. M. **Rheology of nanocomposites based on layered silicates and polyamide-12**. Colloid and Polymer Science, vol. 278, pp. 629-636, 2000.

HOUSMANS, J.-W.; GAHLEITNER, M.; PETERS, G. W. M.; MEIJER, H. E. H. **Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene**. Polymer, v. 50, pp. 2304-2319, 2009.

JESUS, M. S. **Desenvolvimento de um compósito polímero-metal à base de resina epóxi para aplicações em moldes rápidos**. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

JILKÉN, L.; MALHAMMAR, G.; SELDÉN, R. **The effect of mineral fillers on impact and tensile properties of polypropylene.** Polymer Testing, vol. 10, pp. 329-344, 1991.

JÚNIOR, A. R. O. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos.** 2006. Tese (Doutorado). Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

KALAY, G.; BEVIS, M. J. **Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2 Morphology and crystallinity.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 35, pp. 265-291, 1997.

KARGER-KOCSIS, J.; VARGA, J. **Effects of β - α transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 62, pp. 291-300, 1996.

KENNEDY, P. **Flow analysis of injection molds.** Hanser Publishers, New York, 1995.

KIM, D. H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R.; **Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio.** Polymer, vol. 48, pp. 5308-5323, 2007.

KING, D.; TANSEY, T. **Alternative materials for rapid tooling.** Journal of Materials Processing Technology, vol. 121, pp. 313-317, 2002.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; KAJI, K. **Novel preferred**

orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid. Journal of polymer science Part B: Polymer Physics, vol. 33, pp. 1039-1045, 1995.

KURT, M.; KAMBER, S.; KAYNAK, Y.; ATAKOK, G.; GIRIT, O. **Experimental investigation of plastic injection molding: Assesment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products.** Material and Design, vol. 30, pp. 3217-3224, 2009.

LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview.** Applied Clay Science, vol. 15, pp.11-29, 1999.

LEE, J. H.; JUNG, D.; HONG, C. E.; RHEE, K. Y.; ADVANI, S. G. **Properties of polyethylene-layers silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer.** Composites Science and Technology, vol. 65, pp.1996-2002, 2005.

LEE, K. M.; HAN, C. D. ⁽¹⁾ **Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites.** Polymer, vol. 44, pp. 4573-4588, 2003.

LEE, K. M.; HAN, C. D. ⁽²⁾ **Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the gallery distance of organoclay.** Macromolecules, vol. 36, pp. 7165-7178, 2003.

LEI, S. G.; HOA, S. V.; TON-THAT, M. T. **Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 66, pp. 1274-1279, 2006.

LEITE, J.L.; RASTEIRO, M.G.; SALMORIA, G.V.; AHRENS, C.H.; POUZADA, A.S. **Epoxy/steel fibre composites - a simple model**

to predict the fibre sedimentation. *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 1378-1386, 2010.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. **Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos de PET/Bentonita**. *Revista Matéria*, vol. 11 (3), pp. 260-266, 2006.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. **Influence of compatibilize rand processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix**. *Polymer*, vol. 46, pp. 3462-3471, 2005.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. **Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocompósitos in a twin screw extruder**. *Polymer Engineering and Science*, vol. , pp. 314-323, 2006.

LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. **Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite**. *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 217-223, 2003.

LIM, Y. T.; PARK, O. O. **Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites**. *Rheologica Acta*, vol. 40, pp. 220-229, 2001.

LIMA, P. S. **Avaliação da incorporação de prototipagem rápida em moldes de injeção**. 2002. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Polímeros – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

LIU, J.; BOO, W. J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. J. **Intercalation and exfoliation: a review on morphology of polymer**

nanocomposites reinforced by inorganic layer structures. Materials and Manufacturing Processes, vol. 20, pp. 143-151, 2006.

LIU, X.; WU, Q. **PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation.** Polymer, vol. 42, pp. 10013-10019, 2001.

LOPÉZ-QUINTANILLA, M. L.; SÁNCHEZ-VALDÉS, S.; VALLE, L. F. R.; MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F. J. **Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 100, pp. 4748-4756, 2006.

MA, J.; QI, Z.; HU, Y. **Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 82, pp. 3611-3617, 2001.

MACHADO, G.; DENARDIN, E. L. G.; KINAST, E. J.; GONÇALVES, M. C.; LUCA, M. A.; TEIXEIRA, S. R.; SAMIOS, D. **Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy.** European Polymer Journal, vol. 41, pp. 129-138, 2005.

MANI, G.; FAN, Q.; UGBOLUE, S. C.; YANG, Y. **Morphological studies of polypropylene-nanoclay composites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 97, pp. 218-226, 2005.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR., E. **Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, pp. 15-20, 1992.

MARCHANT, D.; JAYARAMAN, K. **Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure.** Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 41, pp. 6402-6408, 2002.

MARTINHO, P. G.; BÁRTOLO, P.J.; POUZADA, A. S. **Hybrid moulds: effect of the moulding blocks on the morphology and dimensional properties.** Rapid Prototyping Journal, vol. 15, pp. 71-82, 2009.

MARTINHO, P. G.; CARDON, L.; NEVES, T.; BÁRTOLO, P.J.; POUZADA, A. S. **On the influence of the materials used on the moulding blocks of hybrid moulds.** International Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI 2008, Ghent, Bélgica, 2008.

MARTINHO, P. G.; BÁRTOLO, P.J.; QUEIRÓS, M. P.; PONTES, A. J.; POUZADA, A. S. **Hybrid moulds: the use of combined techniques for the rapid manufacturing of injection moulds.** Virtual Modelling and Rapid Manufacturing – Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping. In BÁRTOLO, P.J. et al. (Eds.) Virtual Modelling and Rapid Manufacturing - Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, London: Taylor and Francis, 2005. ISBN 0-415-39062-1 p. 421.

MARTINHO, P.G. **Estudo de empeno em peças moldadas por injeção.** 2002. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Polímeros – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

MATOS, A. **Moldes na indústria de transformação.** Manual do projectista para moldes de injeção de plástico. CENTIMFE, Editora Matinha Grande, 2003.

MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F. J.; MATA-PADILHA, J. M.; WALDO-MENDOZA, M.A. RAMÍREZ-VARGAS, E., SÁNCHEZ-VALDES, S. **The effect of nanoclay on the nucleation, crystallization, and melting mechanisms of isotactic polypropylene.** Polymer Engineering and Science, vol. 47, pp. 1889-1897, 2007.

MENARD, K. P. Dynamic Mechanical Analysis. [S.l.]: CRC Press, 2008.

MICHAELI, W.; LINDNER, F. **Influence of mould materials on the morphological and mechanical properties on injection-moulded prototypes.** Macromolecular Materials Engineering, vol. 286, pp. 232-236, 2001.

MISHRA, A. K.; ALLAUDDIN, S.; NARAYAN, R.; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K. V. S. N. **Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites.** Ceramics International, vol. 38, pp. 929-934, 2012.

MISRA, R. D. K.; YUAN, Q.; VENKATSURYA, P. K. C. **Mechanics of nanoscale surface deformation in polypropylene-clay nanocomposite.** Mechanics of Materials, vol. 45, pp. 103-116, 2012.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. **Thermal behavior of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions.** Polymer Degradation and Stability, vol. 91, pp. 672-689, 2006.

MOLDES E MATRIZES. Disponível em: <<http://moldes-unisc.blogspot.com/2007/03/processo-de-injeo.html>>. Acesso em: 20 de junho de 2010.

MORATELLI, M.; COSTA, C. A. **Seleção de aços para cavidades/machos de moldes de injeção.** Máquinas e Metais, vol. XLII, pp. 144-161, 2006.

MORELLI, F. C. **Nancocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termomecânicas e de permeação de gás.** 2009. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, SP.

NADIN, B.; KUZMAN, K.; KAMPUS, Z.; **Injection moulding simulation results as an input to the injection moulding process.** Journal of Materials Processing Technology, vol. 130-131, p. 310-314, 2002.

NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. **A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol. 42, pp. 9633-9640, 2001.

NGUYEN, Q. T.; BAIRD, D. G. **Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties.** Advances in Polymer Technology, vol. 25 (4), pp. 270-285, 2006.

OLIVEIRA, C. F. P. **Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas.** 2010. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, M. L. Bentonita, Acesso no site do Departamento Nacional de Produção Mineral – www.dnpm.gov.br. Acesso em Outubro de 2005.

OLIVEIRA, M. J.; BERNARDO, C. A.; HEMSLEY, D. A. **Morphology and mechanical behavior of polypropylene hot plate welds.** Polymer Engineering and Science, vol. 41 (11), pp. 1913-1922, 2001.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Cerâmica, vol. 54, pp. 213-226, 2008.

PALZA, H.; VERGARA, R.; YAZDANI-PEDRAM, M.; QUIJADA, R. **Polypropylene/Clay nanocomposites: effect of different clays and compatibilizers on their morphology.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 112, pp. 1278-1286, 2009.

PANTANI, R.; COCCORULLO, I.; SPERANZA, V.; TITOMANLIO, G. **Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers.** Progress in Polymer Science, vol. 30, pp. 1185-1222, 2005.

PASCUAL, J.; FAGES, E.; FENOLLAR, O.; GARCÍA, D.; BALART, R. **Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay.** Polymer Bulletin, vol. 62, pp. 367-380, 2009.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. **Polymer nanotechnology: nanocomposites.** Polymer, vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.

PERRIN-SARAZIN, F.; TON-THAT, M. T.; BUREAU, M. N.; DENAULT, J. **Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol.46, pp. 11624-11634, 2005.

PETTARIN, V.; PONTES, A.; VIAU, G.; VIANA, J. C.; FRONTINI, P. M.; POUZADA, A. S. **Impact behavior of injected PP/nanoclay parts.** Polymer Processing Society 26th Annual Meeting – PPS 26, Banff, Canada, 2010.

PETTARIN, V.; VIAU, G.; FASCE, L.; VIANA, J. C.; PONTES, A. J.; FRONTINI, P. M.; POUZADA, A. S. **Uni-and biaxial**

impact behavior of double-gated nanoclay-reinforced polypropylene injection moldings. Polymer Engineering and Science, vol. 53, pp. 724-733, 2013.

PONTES, A.J.; OLIVEIRA, M. J.; POUZADA, A.S. **The effect of holding pressure on the shrinkage and birefringence of injection moulded polypropylene plates.** Materials Science Forum, vol. 355, pp. 814-817, 2004.

PONTES, A.J.; GAGO, P.; BÁRTOLO, P. J.; SOARES, R.; POUZADA, A.S. **Hibridmolde – um projecto para a nova geração de moldes.** O Molde, vol. 66, pp. 16-20, 2005.

POTÂRNICHE, C-G. S.; DONESCU, D.; VULUGA, Z.; CHRISTIANSEN, J. C.; JENSEN, E. A.; PAVEN, H. **Compatibilizing agents influence on mechanical properties of PP/clay nanocomposites.** UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, vol. 75, pp. 3-16, 2013.

POUZADA, A.S. **Hybrid moulds: a case of integration of alternative materials and rapid prototyping for tooling.** Virtual and Physical Prototyping, vol. 4 (4), pp. 195-202, 2009.

POUZADA, A.S. **Moldes para a produção de peças poliméricas.** Manual do projectista para moldes de injeção de plástico. CENTIMFE, Marinha Grande, Portugal, 2003.

PRESCHILLA, N.; SIVALINGAM, G.; RASHEED, A. S. A.; TYAGI, S.; BISWAS, A.; BELLARE, J. R. **Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly(propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering.** Polymer, vol. 49, pp.4285-4297, 2008.

RAKA, L.; BOGOEVA-GACEVA, G.; LU, K.; LOOS, J. **Characterization of latex-based isotactic polypropylene/clay nanocomposites.** *Polymer*, v. 50, pp. 3739-3746, 2009.

RAKA, L.; SOORENTINO, A.; BOGOEVA-GACEVA, G. **Isothermal crystallization kinetics of polypropylene latex-based nanocomposites with organo-modified clay.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 1927-1938, 2010.

RAKA, L.; BOGOEVA-GACEVA, G.; LOOS, J. **Characterization of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by single-step method.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 100, pp. 629-639, 2010.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.

RAY, S. S. **Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 12, pp. 811-842, 2006.

REN, J.; SILVA, A. S.; KRISHNAMOORTI, R. **Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites.** *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3739-3746, 2000.

ROUSSEAUX, D. D. J.; SCLAVONS, M.; GODARD, P.; MARCHAND-BRYNAERT, J. ⁽¹⁾ **Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites.** *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 1194-1204, 2010.

ROUSSEAUX, D. D. J.; SCLAVONS, M.; GODARD, P.; MARCHAND-BRYNAERT, J. **Tuning the functionalization**

chemistry of polypropylene for polypropylene /clay nanocomposites. Reactive and Functional Polymers, vol. 72, pp. 17-24, 2012.

RUSSO, G.M.; SIMON, G.P.; INCARNATO, L. **Correlation between rheological, mechanical, and barrier properties in new copolyamide-based nanocomposite films.** Macromolecules, vol. 39, pp.3855-3864, 2006.

SABINO-NETTO, A. C.; SALMORIA, G. S.; AHRENS, C. H.; POUZADA, A. S. **Mechanical properties of epoxy composites filled with short steel fibres for hybrid injection moulds.** Materials Science Forum, vol. 587-588, pp. 222-226, 2008.

SABINO-NETTO, A. C. **Desenvolvimento de compósito de resina epóxi e fibras curtas de aço para fabricação rápida rápida de moldes para injeção de termoplásticos.** 2008. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SABINO-NETTO, A. C. **Proposta sistemática para avaliação de soluções de projeto de componentes moldados por injeção auxiliada por protótipos físicos.** 2003. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SALMORIA, G.V.; LAFRATTA, F.; BUSATO, F.; PIRES, A.T.N.; AHRENS, C. H. **The structure and properties of i-PP and ABS injected in stereolithography molds built with SOMOS 7110 resin.** In: Polymer Processing Society-2004 Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis, 2004.

SANTOS, K. S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes cargas argilas**

organofílicas. 2007. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol.2, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1992.

SARAIVA, V. M.; LIMA, M.; POUZADA, A. S. **Concurrent engineering in the design of injection moulds for plastics.** 2nd International Conference on Advanced Engineering Design, Scotland, 2001.

SEGAL, J. I.; CAMPBELL, R. I. **A review of research into the effects of rapid tooling on part properties.** Rapid Prototyping Journal, vol. 7, pp. 90-98, 2001.

SHEN, C.; ZHENG, G.; LIU, C.; WANG, Y.; CHEN, J.; PENG, X. **Skin thickness and β -crystals development in injection-molded iPP along the flow direction.** Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, vol. 48, pp. 439-448, 2009.

SHIRAZI, S. M.; JANGHORBAN, K. **Investigation of physical and chemical properties of polypropylene hybrid nanocomposites.** Materials and Design, vol. 34, pp. 474-478, 2012.

SILVA, M. A.; MARTINHO, P. G.; POUZADA, A. S. **Warpage of injection mouldings in hybrid moulds with epoxy-aluminium composite core** In BÁRTOLO, P.J. (Ed.) Innovative Developments in Design and Manufacturing – Advanced research in virtual and rapid prototyping, London: Taylor and Francis, 2009. 978-0-415-87307-9 p. 327-332.

SILVA, M. A. **Estudo do empeno em peças moldadas por injeção em moldes híbridos.** 2009. Dissertação (Mestrado).

Departamento de Engenharia de Polímeros – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 3 (2), pp. 26-35, 2008.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; JUNIOR, A. R. **Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, pp.257-262, 2006.

SZÁZDI, L.; JR, B. P.; FOLDES, E.; PUKÁNN SZKY, B. **Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate nanocomposites.** Polymer, vol. 46, pp. 8001-8010, 2005.

THIRAPHATTARAPHUN, L. **Structure/property relationships in polypropylene nanocomposites,** 2013. Tese (Doutorado). Universidade de Manchester.

TJONG, S. C.; SHEN, J. S.; LI, R. K. Y. **Mechanical behavior of injection molded β -crystalline phase polypropylene.** Polymer Engineering and Science, vol. 36, pp. 100-105, 1996.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores.** 2006. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade de São Paulo.

VELASCO, J. I.; ARDANUY, M.; REALINHO, V.; ANTUNES, M.; FERNÁNDEZ, A. I.; GONZÁLEZ-PENÁ, J. I.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A.; SAJA, J. A. **Polypropylene/clay nanocomposites:**

combined effects of clay treatment and compatibilizer polymers on the structure and properties. Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, pp. 1213-1223, 2006.

VIANA, J.C, CUNHA, A.M., BILLON, N. **The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer.** Polymer, vol. 43, pp. 4185-4196, 2002.

VIANA, J.C. **Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model.** Polymer, vol. 45, pp. 993-1005, 2004.

VIANA, J.C. **Structural interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers.** Polymer, vol. 46, pp. 11773-11785, 2005.

VIANA, J.C; BILLON, N.; CUNHA, A.M. **The thermomechanical environment and the mechanical properties of injection moldings.** Polymer Engineering and Science, vol. 44, pp. 1522-1533, 2004.

VIANA, J.C; CUNHA, A.M.; BILLON, N. **The effect of skin thickness and spherulite size on the mechanical properties of injection mouldings.** Journal of Material Science, vol. 36, pp. 4411-4418, 2001.

VIANA, J.C; CUNHA, A.M.; BILLON, N. **The tensile behaviour of an injection-moulded propylene-ethylene copolymer: the effect of the local thermomechanical processing conditions.** Polymer international, vol.43, pp. 159-166, 1997.

VILLAMIZAR, F. A. Y. **Moldes rápidos fabricados por vazamento de resina epóxi/alumínio: investigações sobre o processo**

de fabricação e o desempenho termomecânico durante a injeção de termoplásticos. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VOLPATO, N.; CARVALHO, J. **Prototipagem rápida como processo de fabricação.** Prototipagem rápida – tecnologias e aplicações. Editora Blucher, São Paulo, 2007.

XU, W.; GE, W. HE, P. **Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 40, pp. 408-414, 2002.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUANG. I. J. **Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol. 42, pp. 9818-9826, 2001.

WANG, K.; XIAO, Y.; NA, B.; TAN, H.; ZHANG, Q.; FU, Q. **Shear amplification and re-crystallization of isotactic polypropylene from an oriented melt in presence of oriented clay platelets.** Polymer, vol.46, pp. 9022-9032, 2005.

WEISS, A. ⁽¹⁾ **Organic derivatives of mica-type phyllosilicates.** Angewandte Chemie International Edition, vol. 75, pp. 113-148, 1963.

WEISS, A. ⁽²⁾ **Mica-type layer silicates with alkylammonium ion.** Clays and Clays Minerals. vol. 10, pp. 191-224, 1963.

YUAN, Q.; AWATE, S.; MISRA, R. D. K. **Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites.** European Polymer Journal, vol. 42, pp. 1994-2003, 2006.

ZANETTI, M.; LOMAKIM, S.; CAMINO, G. **Polymer layered silicate nanocomposites.** Macromolecular Materials and Engineering, vol. 279, pp. 1-9, 2000.

ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q. M.; PAUL, D. R. **Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5 (10), pp.1574-1592, 2005.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J.D. **Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion.** Polymer, vol. 46, pp. 8641-8660, 2005.

ZHANG, N.; ZHANG, Q.; WANG, K.; DENG, H.; FU, Q. **Combined effect of β -nucleating agent and multi-walled carbon nanotubes on polymorphic composition and morphology of isotactic polypropylene.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 107, pp. 733-743, 2012.

ZHANG, Y-Q.; LEE, J. H. NAH, C-H. **Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent.** Composites Part B: Engineering, vol. 35, pp. 133-138, 2004.

ZHENG, W.; LU, X.; TOH, C. L.; ZHENG, T. H.; HE, C. **Effects of clay on polymorphism of polypropylene in polypropylene/clay nanocomposites.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 42, pp. 1810-1816, 2004.

ZHU, L.; XANTHOS, M. **Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 93, pp. 1891-1899, 2004.

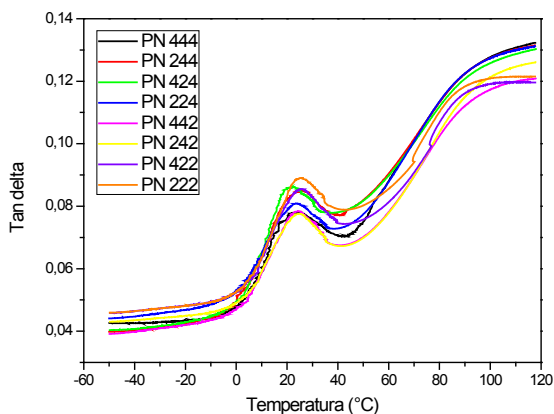
ANEXO C

ANEXO A

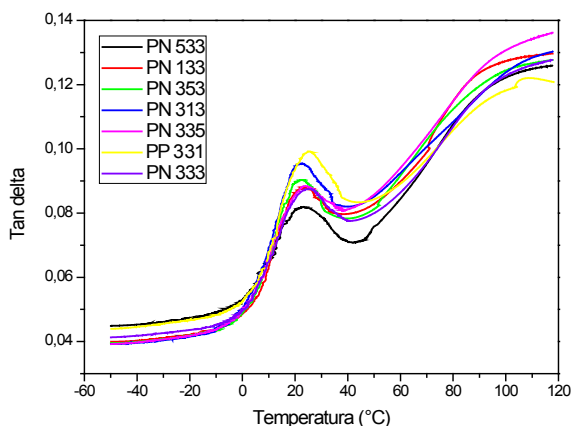
degradação do surfactante não apresentando diferenças na T_g , de modo a confirmar os resultados observados na DRX do deslocamento para maiores ângulos. Considerando uma similaridade do masterbatch com o estudo apresentado por OLIVEIRA (2010), a referida suposição pode ser ainda apoiada ao verificar a Figura 38 que mostra na curva de dTG o surfactante revelando uma temperatura de decomposição de 203,6°C, sendo esta inferior a adotada aqui no processo de injeção. A literatura aponta que a possibilidade de degradação do surfactante durante o processamento reduz a eficiência de intercalação/esfoliação iPP-nanoargila tendo em vista que a d_{001} será diminuída. Resultados do estudo de VELASCO et al. (2006) revelaram que no caso de nanocompósitos de PP/argila a T_g é observada em temperaturas similares ou menores que o PP puro sendo atribuído diversos fatores. Por outro lado, alguns estudos mostram que em nanocompósitos de PP a T_g é deslocada para maiores temperaturas em relação ao sistema puro (ZHANG et al. 2004; MA et al. 2001). Os autores MORELLI (2009); GOPAKUMAR et al. (2002); NAM et al. (2001) atribuem o aumento da T_g em nanocompósitos quando é formada uma estrutura intercalada de modo que o polímero encontra-se confinado entre as lamelas da argila ocorrendo desta forma a perda de mobilidade das cadeias poliméricas.

A partir da Figura 67 observa-se diferentes alturas do pico de $\tan \delta$, que está diretamente relacionada com a interação carga-matriz, ou seja, avalia o grau de compatibilização interfacial. Baixos valores da altura do pico de $\tan \delta$ traduzem elevada interação polímeroargila. Assim, a diminuição de intensidade do pico de $\tan \delta$ sugere que o número de segmentos amorfo em movimento seja reduzido, devido à maior interação PP-nanoargila, o qual restringe o movimento desses

segmentos. Com base na altura do pico de $\tan \delta$ pode-se admitir por meio da Figura 67 que a interação PP-nanoargila foi superior para a amostra PN 533. Esse comportamento foi apoiado pelos resultados da curva de E' onde foi evidenciado o maior valor justamente para a amostra PN 533, o que sugere efetiva transferência do esforço mecânico da matriz de PP para a nanoargila. Porém, para a amostra PN 242 apesar de ter sido observado uma forte interação o resultado de E' não foi condizente com o ocorrido. Esses resultados aqui obtidos conduzem a suposição de que uma outra variável exerceu grande influência sobre o comportamento de interação.



(a)



(b)

Figura 67: Tangente de perda (Tan delta ou Tan δ) *versus* temperatura - (a) PN 444 – PN 222; (b) PN 533 – PN 333.

A DMA ainda permitiu realizar ensaio quase-estático que forneceu informação do módulo de flexão, obtido da inclinação da curva de tensão *versus* deformação na região linear, correspondente a 0,2 e 0,4% de deformação.

A Tabela 14 apresenta os resultados do ensaio quase-estático referente aos valores médios e seus respectivos desvios padrões do módulo de flexão (E), entre 0,2 e 0,4% de deformação. Além disso, a referida tabela também explora os valores médios com os desvios padrões de tensão (σ) obtidos a 2% de deformação, ressaltando que a força limite de 18N imposta durante o ensaio não foi suficiente para a fratura das peças.

Tabela 14: Módulo de flexão e tensão a 2% de deformação para todas as amostras avaliadas.

Identificação	Módulo de flexão (E) - MPa	Tensão a 2% de deformação (σ) - MPa
PN 444	1117 \pm 15,01	20,12 \pm 1,51
PN 244	1130 \pm 26,27	19,77 \pm 0,294
PN 424	1118 \pm 17,67	19,29 \pm 1,13
PN 224	1050 \pm 9,452	19,05 \pm 0,482
PN 442	1056 \pm 2,121	19,50 \pm 1,06
PN 242	1061 \pm 2,646	19,12 \pm 1,10
PN 422	1073 \pm 44,71	19,24 \pm 0,691
PN 222	1055 \pm 2,000	19,55 \pm 1,19
PN 533	1433 \pm 39,55	26,33 \pm 0,622
PN 133	1376 \pm 26,58	24,85 \pm 0,440
PN 353	1054 \pm 8,485	20,07 \pm 0,976
PN 313	1024 \pm 19,66	19,30 \pm 0,276
PN 335	1044 \pm 40,46	19,83 \pm 0,727
PP 331	870 \pm 30,01	16,94 \pm 0,917
PN 333	1005 \pm 28,20	18,72 \pm 0,280

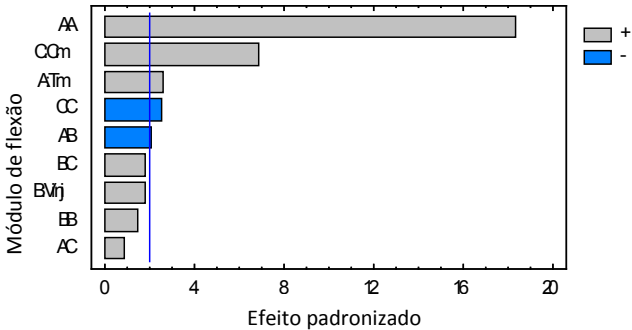


Figura 68: Diagrama de Pareto para o módulo de flexão.

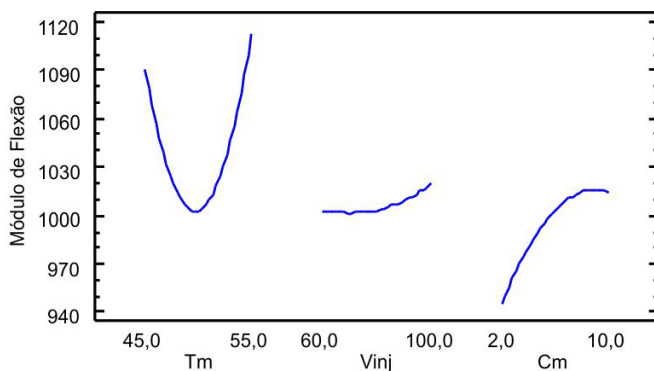


Figura 69: Efeitos individuais de T_m , V_{inj} e C_m para o módulo de flexão.

Como mostra o Diagrama de Pareto (Figura 68), a T_m (efeito quadrático) e a C_m (efeito linear) resultaram em mudanças estatisticamente significantes, ambos contribuindo positivamente. Assim, comprova-se o aumento da rigidez por pequenas quantidades de argila, razão principal da adição desta carga, visto a limitação de aplicação do iPP devido a falta de rigidez. Complementando com o gráfico de efeitos individuais (Figura 69) salienta-se que essa contribuição tende a ser linear e proporcional a quantidade de nanoargila presente. Os resultados também indicam aumento de rigidez em níveis baixos ou altos de T_m , sendo portanto encontradas menor rigidez para valores intermediários de T_m .

Uma possível explicação seriam fenômenos competitivos atuando simultaneamente. Em temperaturas altas do molde, o menor gradiente térmico pode contribuir para o maior aporte térmico total, com crescimento dos cristais e assim maior cristalinidade. Já em temperaturas muito baixas, o rápido congelamento gera calor por fricção

suficiente para influenciar a cristalinidade. Ainda com baixas temperaturas de molde, o maior gradiente térmico poderia favorecer o aparecimento de cristais menores, mas novamente faltam indícios para apoiar a explicação devido a pouca influência detectada da T_m nos valores de T_c .

No estudo realizado por MISRA et al. (2012) o aumento da cristalinidade e a redução do tamanho dos esferulitos favoreceram o aumento do módulo de flexão. Os autores justificam esse desempenho com base nos efeitos de reforço que sobrepõe o de nucleação da nanoargila, além de outros fatores como a espessura das lamelas e a natureza da interface. O módulo de flexão aumentou de 1450 MPa (PP puro) para 1825 MPa (PP com 4% de nanoargila).

POTÂRNICHE et al. (2013) analisaram o efeito da concentração de argila e dois compatibilizantes para investigar as propriedades mecânicas de nanocompósitos de PP/argila, e verificaram o valor de módulo de flexão de 1784 MPa. Foi obtido esse valor para o nanocompósito contendo 4% de nanoargila modificada com poliétermonoamina (comercialmente conhecido como Elastamine RE1-2007) e SEBS-MA (estireno-etileno-butileno-estireno graftizado com anidrido maleico) como compatibilizante. Em nível de comparação, o PP puro obteve 1675 MPa e o nanocompósito em que foi utilizado PP-MA (polipropileno graftizado com anidrido maleico) como compatibilizante foi alcançado um valor de 1504 MPa. Os autores justificam que a formação de uma interface mais flexível, em relação à presença de uma fase elastomérica (SEBS) influência na rigidez.

LÓPEZ-QUINTANILLA et al. (2006) realizaram um estudo bastante completo com três diferentes compatibilizantes além de três

tipos de argila, ambos com variadas proporções, para avaliar a dispersão da argila bem como as propriedades mecânicas. O PP puro e os nanocompósitos de PP/PP-g-MA 4, 20A (84% PP, 12% PP-g-MA e 4% 20A) e PP/PP-g-MA 6, 20A (76% PP, 18% PP-g-MA e 6% 20A) apresentaram valores de módulo de flexão de 1182 MPa, 1630 MPa e 1650 MPa, respectivamente. Dos quinze compósitos avaliados esses foram os que apresentaram maiores valores de módulo de flexão justamente devido ao grau de esfoliação da organoargila, observadas via DRX e MET. É importante ressaltar que os resultados expostos anteriormente foram obtidos após a segunda etapa de mistura sendo inicialmente preparado um masterbatch em uma extrusora e posteriormente os nanocompósitos foram preparados em uma injetora.

PASCUAL et al. (2009) utilizaram diferentes proporções de PP-g-MA:MMT para avaliar as propriedades finais da matriz de polipropileno modificada com montmorilonita baseada em organoargila. A adição de PP-g-MA/MMT mesmo que em menor proporção provocou um aumento significativo do módulo de flexão, cerca de 4x maior, em relação ao PP puro. Os melhores resultados de módulo de flexão foram obtidos para proporções 3:1, por volta de 850 MPa, estando de acordo com as análises de DRX e MET.

As Figuras 70 e 71 mostram o diagrama de pareto da tensão 2% de deformação e os efeitos individuais de T_m , $V_{inj.}$ e C_m na tensão 2% de deformação, respectivamente. Os resultados foram bastantes semelhantes ao do módulo, indicando uma boa linearidade mecânica nas faixas de deformação avaliadas (0-2%).

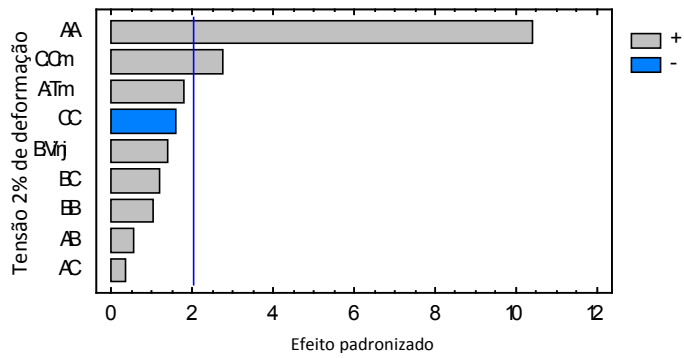


Figura 70: Diagrama de pareto da tensão 2% de deformação.

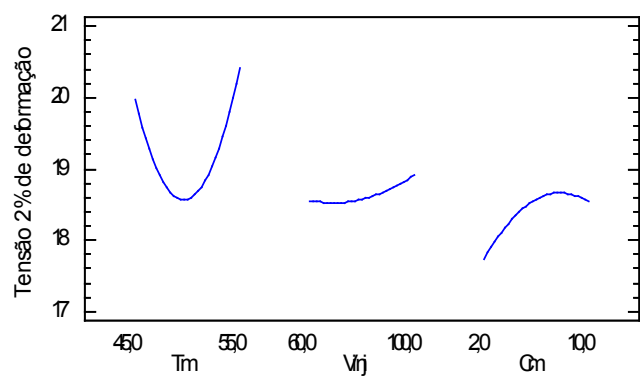


Figura 71: Efeitos individuais de T_m , V_{inj} e C_m na tensão 2% de deformação.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como escopo a utilização de um molde híbrido (inserto macho intercambiável em resina epóxi-fibras curtas de aço e inserto fêmea em aço) e a adição de uma carga de reforço (nanoargila) na injeção de PP, sob diferentes condições de processamento. As vantagens deste molde híbrido decorrem principalmente da fabricação de produtos customizados e do ponto de vista mercadológico o rápido lançamento deste no mercado, associado ao baixo custo.

Os resultados de MOLP revelaram uma morfologia típica pele-núcleo mostrando que o material constituinte do molde afeta fortemente a espessura da pele, sendo observado para uma mesma condição de processamento maiores valores do lado do aço tendo em vista a maior eficiência da transferência de calor. Por outro lado, a baixa condutividade térmica da resina resultou em uma pele menos espessa. A maior % pele foi obtida para a amostra PN 242 alcançando 35% enquanto que a menor foi de 17% referente à amostra PN 244. Uma análise mais detalhada do núcleo esferulítico revelou uma diminuição do tamanho e maior densidade dos esferulitos em relação ao iPP puro, conforme foi evidenciado nas micrografias.

A partir da lei de Bragg que relaciona a distância interlamelar (d_{001}) com o ângulo 2θ sugere-se por meio dos resultados que a inserção do polímero nas camadas da nanoargila foi dificultada ao observar a diminuição da d_{001} sendo acompanhado pelo aumento do ângulo 2θ . No entanto, somente por meio da análise complementar de microscopia eletrônica de transmissão é possível afirmar que não ocorreu

intercalação e/ou esfoliação. Ainda por meio da DRX foi possível observar nos difratogramas que especificamente para as amostras PN 533 e PN 133 onde houve o aparecimento da fase γ foram obtidos os maiores valores do módulo de flexão, 1433 MPa e 1376 MPa, respectivamente. Em nível de comparação, o PP puro alcançou um valor de 870 MPa, representando um aumento de aproximadamente 65% para a amostra de maior valor (PN 533). Assim, a baixa rigidez do iPP que limita o uso em aplicações aumentou com a adição de 6% de masterbatch que contém a nanoargila, o qual apresenta elevado módulo.

A análise de DSC revelou que o efeito nucleante da nanoargila na matriz de iPP foi evidenciada pelo aumento da T_c . A utilização de um inserto não-metálico provocou diferenças significativas na morfologia por conta da baixa condutividade térmica da resina em relação ao material metálico (aço). Tal característica proporcionou um tempo maior para que os esferulitos criassem sítios de nucleação, e consequentemente, aumentasse o grau de cristalinidade. A associação do molde híbrido com a nanoargila favoreceram um aumento significativo da cristalinidade sendo alcançado 53% para a amostra PN 533, sob determinada condição de processamento, enquanto o iPP puro (PP 331) foi de 41%, obtendo um aumento de aproximadamente 30%. Nesse amostra específica, a maior T_m (60°C) refletiu na menor taxa de resfriamento permitindo o desenvolvimento de um maior grau de cristalinidade. Com base nesses resultados pode-se dizer que a cristalinidade tem efeito direto no módulo de flexão.

Os ensaios dinâmicos-mecânicos revelaram aspectos bem interessantes do ponto de vista do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. O efeito de reforço da carga (nanoargila) na

matriz de iPP foi confirmado por valores superiores de E' , na temperatura de -50°C , em relação ao iPP Puro. Contudo, amostras com baixa concentração de masterbatch (2%) ou 1% de nanoargila não apresentou tal efeito pelo fato dessa concentração não conseguir alcançar uma distribuição suficiente para atuar como agente reforçante. A amostra PN 533 apresentou um dos maiores valores de E' (3656 MPa). Os resultados sugerem que E' é inversamente proporcional a % pele, região de natureza notavelmente orientada e rígida.

A T_g , revelada como o pico máximo de $\tan \delta$, não apresentou diferenças apreciáveis entre as amostras. Foi observada uma ligeira redução da T_g nas amostras avaliadas em relação ao iPP puro. A redução da altura do pico de $\tan \delta$ revela um aumento da interação interfacial PP-nanoargila. A boa adesão na interface promove uma eficiente transferência de solicitação mecânica da matriz de iPP para a nanoargila. Com base na altura do pico de $\tan \delta$ observou-se que a menor magnitude foi obtida para a amostra PN 533, indicando dessa forma uma melhor interação.

No âmbito do desenvolvimento deste estudo, foi observado que o maior módulo de flexão da amostra PN 533 pode ser devido à combinação de diversos fatores como o efeito de reforço da nanoargila, elevada adesão superficial e maior cristalinidade além do surgimento da fase γ .

Acredita-se que este trabalho tenha preenchido uma lacuna importante na injeção de PP/nanoargila no tocante molde híbrido. Como consequência, destaca-se as seguintes contribuições para a comunidade científica:

- planejamento experimental empregado possibilitou explorar uma ampla janela de processamento;
- compreensão mais sólida da influência dos parâmetros de injeção (temperatura do molde e velocidade de injeção) além da concentração de masterbatch sobre a estrutura morfológica e propriedades mecânicas quando se utiliza molde híbrido;
- reconhecimento de que o efeito da condutividade térmica do material constituinte do molde pode afetar significativamente suas propriedades;

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a morfologia cristalina ao longo da espessura das peças seccionando camadas na direção do fluxo realizando o embutimento em resina epóxi.
- Estimar a densidade de cada camada utilizando coluna de gradiente. Ao longo da espessura da peça existe uma diferença significativa de densidade que possivelmente pode estar associada a orientação molecular.
- Utilizar a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para uma melhor compreensão da estrutura morfológica formada de modo a complementar os resultados de DRX.
- Empregar o espalhamento de luz em baixo ângulo (SALS) para determinar o diâmetro médio dos esferulitos e correlacionar com as propriedades.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS, C. H.; FERREIRA, C. V.; PETRUSH, G.; CARVALHO, J.; SANTOS, J. R. L.; SILVA, J. V. L.; VOLPATO, N. **Ferramental rápido**. Prototipagem rápida – tecnologias e aplicações. Editora Blucher, São Paulo, 2007.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering, vol. 28, pp.1-63, 2000.

ALLINGER, N.; CAVA, M. Química Organica. [S.l.]: Guanabara Dois, 1978. ISBN 9788570300669.

ALMEIDA, A. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. **Influência da variação da velocidade de injeção na orientação molecular de moldados de polipropileno**. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu-Paraná, 2006.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. **Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. Revista Matéria, vol. 11 (1), pp. 30-40, 2006.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; RODRIGUES, A. W.A B.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. **Processing and characterization of polyethylene/brazilian clay nanocomposites**. Materials Science and Engineering, vol. A445-446, pp. 141-147, 2007.

BARBAS, J. M.; MACHADO, A. V.; COVAS, J. A. **Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer-organoclay nanocomposites**. Chemical Engineering Science, vol. 98, pp. 77-87, 2013.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional.** Cerâmica, vol. 52, pp. 264-268, 2006.

BARETA, D. R.; POUZADA, A. S.; COSTA, C. A. **The effect of rapid tooling materials on mechanical properties of tubular mouldings.** International Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI 2007, Ghent, Bélgica, 2007.

BARETA, D. R.; ZEILMANN, R. P.; POUZADA, A. S.; COSTA, C. A. **Application of alternative materials in hybrid mould cores.** RPD – Building the Future by Innovation. Marinha Grande, Portugal, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos, 2ª edição, Unicamp, Campinas, 1995.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. BRUNS, R.E. Como fazer experimentos, 4ª edição, Artmed Editora S. A., 2010.

BETTINI, S. H. P. Funcionalização de polipropileno com anidrido maleico por processamento reativo. 1997. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BISCHOFF, E.; SANTOS, K. S.; LIBERMAN, S. A.; MAULER, R. S. **Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom.** Polímeros, vol. 23, pp. 832-838, 2013.

BOUMBIMBA, R. M.; BOUQUEY, M.; MULLER, R.; JOURDAINNE, L.; TRIKI, B.; HÉBRAUD, P.; PFEIFFER, P. **Dispersion and morphology of polypropylene nanocomposites: Characterization**

based on a compact and flexible optical sensor. Polymer Testing, vol. 31, pp. 800-809, 2012.

BRAGA, F. C. C. **Nanocompósitos de elastômero termoplástico à base de PP/EPDM/argila organofílica.** 2010. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

BRITO, A.M.; CUNHA, A.M.; POUZADA, A.S; CRAWFORD, R.J. **Predicting the skin-core boundary location in injection mouldings.** International Polymer Processing, vol. 6, pp. 370-378, 1991.

BRITO, A. M. **Moldes de injeção para termoplásticos.** Apostila da disciplina de Projecto de Moldes. Universidade do Minho – Departamento de Engenharia de Polímeros, Guimarães, Portugal, 2000.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de caracterização.** 1ª Edição. São Paulo: Artiber, Editora, 2003.

CAVALHEIRO, A. Z. **Estudo das variáveis do controle do processo de moldagem de termoplásticos por injeção em ferramentas fabricadas por estereolitografia.** 2004. Qualificação (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAVALHEIRO, A. Z. ⁽¹⁾ **Influência dos parâmetros de moldagem na estrutura e propriedades de peças de paredes espessas e finas de polipropileno isotático injetadas em moldes-protótipo fabricados por vazamento de resina epóxi.** 2007. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAVALHEIRO, A. Z. ⁽²⁾ **Moldagem por injeção.** Apostila do Curso Técnico em Transformação de Termoplásticos. CEFETRS, 2007.

CAVALHEIRO, A. Z. ⁽³⁾ **Moldes de injeção.** Apostila do Curso Técnico em Transformação de Termoplásticos. CEFETRS, 2007.

CERMÁK, R.; OBADAL, M.; PONÍZIL, P; POLÁSKOVÁ, M.; STOKLASA, K; LENGÁLOVÁ, A. **Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I Structure vs. processing parameters.** European Polymer Journal, vol. 41, pp. 1838-1845, 2005.

CHEN, B.; EVANS, R. G. **Elastic moduli of clay platelets.** Scripta Materialia, vol. 54, pp. 1581-1585, 2006.

CHEN, J-H.; TSAI, F-C.; NIEN, Y-H.; YEH, P-H. **Isothermal crystallization of isotatic polypropylene blended with low molecular weight atatic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development.** Polymer, vol. 46, pp. 5680-5688, 2005.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. **Nylon 6 nanocomposites by melt compounding.** Polymer, vol. 42, pp. 1083-1094, 2001.

CHO, W. S.; ISHAK, M. **Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites.** Polymer Letters, vol.1 (2), pp. 77-83, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. ⁽¹⁾ **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades.** Química Nova, vol. 30, pp. 146-152, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. ⁽²⁾ **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão** Química Nova, vol. 30, pp. 1282-1294, 2007.

CONSTANTINO, A.; PETTARIN, V.; VIANA, J.; PONTES, A.; POUZADA, A.; FRONTINI, P. **Microstructure of PP/clay nanocomposites produced by shear induced injection moulding.** Procedia Material Science, vol. 1, pp. 34-43, 2012.

COSTANTINO, A.; PETTARIN,V.; VIANA, J.; PONTES, A.;
POUZADA, A.; FRONTINI, P. **Morphology-performance relationship of PP-nanoclay composites processed by shear controlled injection moulding.** Polymer International, vol. 62, pp. 1589–1599, 2013 ⁽¹⁾.

COSTANTINO, A.; PETTARIN,V.; VIANA, J.; PONTES, A.;
POUZADA, A.; FRONTINI, P. **Polypropylene/cly nanocomposites produced by shear controlled orientation in injection moulding: deformation and fracture properties.** Journal of Mechanical Engineering, vol. 59, pp. 697-704, 2013 ⁽²⁾.

CUNHA, A. M.; POUZADA, A. S. **Processo de moldação por injeção.** Apostila da disciplina de Processamento de Polímeros II. Universidade do Minho – Departamento de Engenharia de Polímeros, Guimarães, Portugal, 2000.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L. CHANG, D.; KIM, S; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. **Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites.** Polymer, vol. 42, pp. 9513-9522, 2001.

De ROSA, C.; AURIEMMA, F.; PAOLILLO, M.; RESCONI, L.; CAMURATI, L. **Crystallization behavior and mechanical properties of regiodefective, highly stereoregular isotactic polypropylene: Effect of regiodefects versus stereodefects and influence of the molecular mass.** Macromolecules, vol. 38, pp. 9143-9154, 2005.

DESHMANE, C.; YUAN, Q.; PERKINS, R. S.; MISRA, R. D. K. **On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: the effect of clay-polymer interaction.** Materials Science and Engineering A, vol. 458, pp. 150–157, 2007.

DING, C.; JIA, D.; HE, H.; GUO, B.; HONG, H. **How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene.** Polymer Testing, vol. 24, pp. 94-100, 2005.

DING, Y.; LAN, H.; HONG, J.; WU, D. **An integrated manufacturing system for rapid tooling based on rapid prototyping.** Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, vol. 20, pp. 281-288, 2004.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. **Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 39, pp. 1177-1191, 2008.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. ⁽¹⁾ **Dual role of maleated polypropylene in processing and material characterization of polypropylene/clay nanocomposites.** Materials Science and Engineering A, vol. 527, pp. 1617-1622, 2010.

DONG, Y.; BHATTACHARYYA, D. ⁽²⁾ **Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol. 51, pp. 816-824, 2010.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS A. B.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos.** Química Nova, vol. 27 (5), pp. 798-806, 2004.

FOGGIATO, J. A. **Utilização do processo de modelagem por fusão e deposição (FDM) na fabricação rápida de insertos para injeção de termoplásticos.** 2005. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Nylon 6 composites: the effect of matrix molecular weight.** Polymer, vol. 42, pp. 9929-9940, 2001.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; HUNTER, D. L.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties.** Polymer, vol. 43, pp. 5915-5933, 2002.

FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. **Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/ clay nanocomposites.** Polymer, vol. 45, pp. 2321-2331, 2004.

FRONTINI, P. M; POUZADA, A. S. Editorial corner – a personal view. **Is there any chance for polypropylene/clay nanocomposites in injection molding?** Express Polymer Letters, vol. 5, pp. 661, 2011.

FROUNCHI, M.; DADBIN, S.; SALEHPOUR, Z.; NOFERESTI, M. **Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites.** Journal of Membrane Science, vol. 282, pp. 142-148, 2006.

FUJIYAMA, M.; WAKINO, T.; KAWASAKI, Y. **Structure of skin layer in injection molded polypropylene.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 35, pp. 29-49, 1988.

FURLAN, L. G.; FERREIRA, C. I.; DAL CASTEL, C.; SANTOS, K. S.; MELLO, A. C. E.; LIBERMAN, S. A.; OVIEDO, M. A. S.; MAULER, R. S. **Effect of processing conditions on the mechanical and thermal properties of high-impact polypropylene nanocomposites.** Materials Science and Engineering A, vol. 528, pp. 6715-6718, 2011.

GALDÁMEZ, E.V.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** 2002. Dissertação

(Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade São Paulo, São Carlos.

GE Plastics. Moldagem por injeção – variáveis do processo.

Disponível

em:

<http://www.geplastics.com.br/resins/techsolution/technifacts/variaveis_processo.html> (Acesso em: 08/06/2009).

GIANELLI, W.; FERRARA, G.; CAMINO, G.; PELLEGGATTI, G.; ROSENTHAL, J.; TROMBINI, R. C. **Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites.** Polymer, vol. 46, pp. 7037-7046, 2005.

GICÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. **Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion.** European Polymer Journal, vol. 39, pp. 945-950, 2003.

GODEC, D.; SERCER, M.; RUJNIC-SOKELE, M.; **Influence of hybrid mould on moulded parts properties.** Rapid Prototyping Journal, vol. 14, pp. 95-101, 2008.

GOLEBIEWSKI, J.; GALESKI, A. **Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA.** Composites Science and Technology, vol. 67, pp. 3442-3447, 2007.

GOPAKUMAR, T. G.; LEE, J. A.; KONTOPOULOU, M.; PARENT, J. S. **Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites.** Polymer, vol. 43, pp. 5483-5491, 2002.

GRADYS, A.; SĄJKIEWICZ, P.; MINAKOV, A. A.; ADAMOVSKY, S.; SCHICH, C.; HASHIMOTO, T.; SAIJO, K. **Crystallization of polypropylene at various cooling rates.** Materials Science and Engineering A, vol. 413-414, pp. 442-446, 2005.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos – projetos e princípios básicos**. Editora Artliber, São Paulo, 2004.

HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. **Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 67, pp. 87-92, 1998.

HEMAIS, C. A. **Polímeros e a indústria automobilística**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, pp. 107-114, 2003.

HERNÁNDEZ, P.; ARES, E.; POUZADA, A. S. **New trends on the design and manufacture of injection moulds – reusability and recycling**. International Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI 2005, Ghent, Bélgica, 2005.

HILTON, P. D.; JACOBS, P. F. **Rapid Tooling: technologies and industrial applications**. New York: Marcel Dekker, 2000, 269p.

HOFFMANN, B.; KRESSLER, J.; STOPPELMANN, G.; FRIEDRICH, C.; KIM, G. M. **Rheology of nanocomposites based on layered silicates and polyamide-12**. Colloid and Polymer Science, vol. 278, pp. 629-636, 2000.

HOUSMANS, J.-W.; GAHLEITNER, M.; PETERS, G. W. M.; MEIJER, H. E. H. **Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene**. Polymer, v. 50, pp. 2304-2319, 2009.

JESUS, M. S. **Desenvolvimento de um compósito polímero-metal à base de resina epóxi para aplicações em moldes rápidos**. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

JILKÉN, L.; MALHAMMAR, G.; SELDÉN, R. **The effect of mineral fillers on impact and tensile properties of polypropylene.** Polymer Testing, vol. 10, pp. 329-344, 1991.

JÚNIOR, A. R. O. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos.** 2006. Tese (Doutorado). Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

KALAY, G.; BEVIS, M. J. **Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2 Morphology and crystallinity.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 35, pp. 265-291, 1997.

KARGER-KOCSIS, J.; VARGA, J. **Effects of β - α transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 62, pp. 291-300, 1996.

KENNEDY, P. **Flow analysis of injection molds.** Hanser Publishers, New York, 1995.

KIM, D. H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R.; **Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: Effect of PP-g-MA to organoclay ratio.** Polymer, vol. 48, pp. 5308-5323, 2007.

KING, D.; TANSEY, T. **Alternative materials for rapid tooling.** Journal of Materials Processing Technology, vol. 121, pp. 313-317, 2002.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O.; KAJI, K. **Novel preferred**

orientation in injection-molded nylon 6-clay hybrid. Journal of polymer science Part B: Polymer Physics, vol. 33, pp. 1039-1045, 1995.

KURT, M.; KAMBER, S.; KAYNAK, Y.; ATAKOK, G.; GIRIT, O. **Experimental investigation of plastic injection molding: Assesment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products.** Material and Design, vol. 30, pp. 3217-3224, 2009.

LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview.** Applied Clay Science, vol. 15, pp.11-29, 1999.

LEE, J. H.; JUNG, D.; HONG, C. E.; RHEE, K. Y.; ADVANI, S. G. **Properties of polyethylene-layers silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer.** Composites Science and Technology, vol. 65, pp.1996-2002, 2005.

LEE, K. M.; HAN, C. D. ⁽¹⁾ **Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites.** Polymer, vol. 44, pp. 4573-4588, 2003.

LEE, K. M.; HAN, C. D. ⁽²⁾ **Rheology of organoclay nanocomposites: effects of polymer matrix/organoclay compatibility and the gallery distance of organoclay.** Macromolecules, vol. 36, pp. 7165-7178, 2003.

LEI, S. G.; HOA, S. V.; TON-THAT, M. T. **Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 66, pp. 1274-1279, 2006.

LEITE, J.L.; RASTEIRO, M.G.; SALMORIA, G.V.; AHRENS, C.H.; POUZADA, A.S. **Epoxy/steel fibre composites - a simple model**

to predict the fibre sedimentation. *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 1378-1386, 2010.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. **Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos de PET/Bentonita**. *Revista Matéria*, vol. 11 (3), pp. 260-266, 2006.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. **Influence of compatibilize rand processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix**. *Polymer*, vol. 46, pp. 3462-3471, 2005.

LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. **Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocompósitos in a twin screw extruder**. *Polymer Engineering and Science*, vol. , pp. 314-323, 2006.

LI, J.; ZHOU, C.; GANG, W. **Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite**. *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 217-223, 2003.

LIM, Y. T.; PARK, O. O. **Phase morphology and rheological behavior of polymer/layered silicate nanocomposites**. *Rheologica Acta*, vol. 40, pp. 220-229, 2001.

LIMA, P. S. **Avaliação da incorporação de prototipagem rápida em moldes de injeção**. 2002. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Polímeros – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

LIU, J.; BOO, W. J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. J. **Intercalation and exfoliation: a review on morphology of polymer**

nanocomposites reinforced by inorganic layer structures. Materials and Manufacturing Processes, vol. 20, pp. 143-151, 2006.

LIU, X.; WU, Q. **PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation.** Polymer, vol. 42, pp. 10013-10019, 2001.

LOPÉZ-QUINTANILLA, M. L.; SÁNCHEZ-VALDÉS, S.; VALLE, L. F. R.; MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F. J. **Effect of some compatibilizing agents on clay dispersion of polypropylene-clay nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 100, pp. 4748-4756, 2006.

MA, J.; QI, Z.; HU, Y. **Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 82, pp. 3611-3617, 2001.

MACHADO, G.; DENARDIN, E. L. G.; KINAST, E. J.; GONÇALVES, M. C.; LUCA, M. A.; TEIXEIRA, S. R.; SAMIOS, D. **Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy.** European Polymer Journal, vol. 41, pp. 129-138, 2005.

MANI, G.; FAN, Q.; UGBOLUE, S. C.; YANG, Y. **Morphological studies of polypropylene-nanoclay composites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 97, pp. 218-226, 2005.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR., E. **Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, pp. 15-20, 1992.

MARCHANT, D.; JAYARAMAN, K. **Strategies for optimizing polypropylene-clay nanocomposite structure.** Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 41, pp. 6402-6408, 2002.

MARTINHO, P. G.; BÁRTOLO, P.J.; POUZADA, A. S. **Hybrid moulds: effect of the moulding blocks on the morphology and dimensional properties.** Rapid Prototyping Journal, vol. 15, pp. 71-82, 2009.

MARTINHO, P. G.; CARDON, L.; NEVES, T.; BÁRTOLO, P.J.; POUZADA, A. S. **On the influence of the materials used on the moulding blocks of hybrid moulds.** International Conference on Polymers and Moulds Innovations – PMI 2008, Ghent, Bélgica, 2008.

MARTINHO, P. G.; BÁRTOLO, P.J.; QUEIRÓS, M. P.; PONTES, A. J.; POUZADA, A. S. **Hybrid moulds: the use of combined techniques for the rapid manufacturing of injection moulds.** Virtual Modelling and Rapid Manufacturing – Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping. In BÁRTOLO, P.J. et al. (Eds.) Virtual Modelling and Rapid Manufacturing - Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, London: Taylor and Francis, 2005. ISBN 0-415-39062-1 p. 421.

MARTINHO, P.G. **Estudo de empeno em peças moldadas por injeção.** 2002. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Polímeros – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

MATOS, A. **Moldes na indústria de transformação.** Manual do projectista para moldes de injeção de plástico. CENTIMFE, Editora Matinha Grande, 2003.

MEDELLÍN-RODRÍGUEZ, F. J.; MATA-PADILHA, J. M.; WALDO-MENDOZA, M.A. RAMÍREZ-VARGAS, E., SÁNCHEZ-VALDES, S. **The effect of nanoclay on the nucleation, crystallization, and melting mechanisms of isotactic polypropylene.** Polymer Engineering and Science, vol. 47, pp. 1889-1897, 2007.

MENARD, K. P. Dynamic Mechanical Analysis. [S.l.]: CRC Press, 2008.

MICHAELI, W.; LINDNER, F. **Influence of mould materials on the morphological and mechanical properties on injection-moulded prototypes.** Macromolecular Materials Engineering, vol. 286, pp. 232-236, 2001.

MISHRA, A. K.; ALLAUDDIN, S.; NARAYAN, R.; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K. V. S. N. **Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites.** Ceramics International, vol. 38, pp. 929-934, 2012.

MISRA, R. D. K.; YUAN, Q.; VENKATSURYA, P. K. C. **Mechanics of nanoscale surface deformation in polypropylene-clay nanocomposite.** Mechanics of Materials, vol. 45, pp. 103-116, 2012.

MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. **Thermal behavior of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions.** Polymer Degradation and Stability, vol. 91, pp. 672-689, 2006.

MOLDES E MATRIZES. Disponível em: <<http://moldes-unisc.blogspot.com/2007/03/processo-de-injeo.html>>. Acesso em: 20 de junho de 2010.

MORATELLI, M.; COSTA, C. A. **Seleção de aços para cavidades/machos de moldes de injeção.** Máquinas e Metais, vol. XLII, pp. 144-161, 2006.

MORELLI, F. C. **Nancocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: processamento, propriedades mecânicas, termomecânicas e de permeação de gás.** 2009. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, SP.

NADIN, B.; KUZMAN, K.; KAMPUS, Z.; **Injection moulding simulation results as an input to the injection moulding process.** Journal of Materials Processing Technology, vol. 130-131, p. 310-314, 2002.

NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. **A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol. 42, pp. 9633-9640, 2001.

NGUYEN, Q. T.; BAIRD, D. G. **Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties.** Advances in Polymer Technology, vol. 25 (4), pp. 270-285, 2006.

OLIVEIRA, C. F. P. **Melhoria da resistência no estado fundido do polipropileno através da adição de nanoargilas.** 2010. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, M. L. Bentonita, Acesso no site do Departamento Nacional de Produção Mineral – www.dnpm.gov.br. Acesso em Outubro de 2005.

OLIVEIRA, M. J.; BERNARDO, C. A.; HEMSLEY, D. A. **Morphology and mechanical behavior of polypropylene hot plate welds.** Polymer Engineering and Science, vol. 41 (11), pp. 1913-1922, 2001.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Cerâmica, vol. 54, pp. 213-226, 2008.

PALZA, H.; VERGARA, R.; YAZDANI-PEDRAM, M.; QUIJADA, R. **Polypropylene/Clay nanocomposites: effect of different clays and compatibilizers on their morphology.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 112, pp. 1278-1286, 2009.

PANTANI, R.; COCCORULLO, I.; SPERANZA, V.; TITOMANLIO, G. **Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers.** Progress in Polymer Science, vol. 30, pp. 1185-1222, 2005.

PASCUAL, J.; FAGES, E.; FENOLLAR, O.; GARCÍA, D.; BALART, R. **Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay.** Polymer Bulletin, vol. 62, pp. 367-380, 2009.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. **Polymer nanotechnology: nanocomposites.** Polymer, vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.

PERRIN-SARAZIN, F.; TON-THAT, M. T.; BUREAU, M. N.; DENAULT, J. **Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol.46, pp. 11624-11634, 2005.

PETTARIN, V.; PONTES, A.; VIAU, G.; VIANA, J. C.; FRONTINI, P. M.; POUZADA, A. S. **Impact behavior of injected PP/nanoclay parts.** Polymer Processing Society 26th Annual Meeting – PPS 26, Banff, Canada, 2010.

PETTARIN, V.; VIAU, G.; FASCE, L.; VIANA, J. C.; PONTES, A. J.; FRONTINI, P. M.; POUZADA, A. S. **Uni-and biaxial**

impact behavior of double-gated nanoclay-reinforced polypropylene injection moldings. Polymer Engineering and Science, vol. 53, pp. 724-733, 2013.

PONTES, A.J.; OLIVEIRA, M. J.; POUZADA, A.S. **The effect of holding pressure on the shrinkage and birefringence of injection moulded polypropylene plates.** Materials Science Forum, vol. 355, pp. 814-817, 2004.

PONTES, A.J.; GAGO, P.; BÁRTOLO, P. J.; SOARES, R.; POUZADA, A.S. **Hibridmolde – um projecto para a nova geração de moldes.** O Molde, vol. 66, pp. 16-20, 2005.

POTÂRNICHE, C-G. S.; DONESCU, D.; VULUGA, Z.; CHRISTIANSEN, J. C.; JENSEN, E. A.; PAVEN, H. **Compatibilizing agents influence on mechanical properties of PP/clay nanocomposites.** UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, vol. 75, pp. 3-16, 2013.

POUZADA, A.S. **Hybrid moulds: a case of integration of alternative materials and rapid prototyping for tooling.** Virtual and Physical Prototyping, vol. 4 (4), pp. 195-202, 2009.

POUZADA, A.S. **Moldes para a produção de peças poliméricas.** Manual do projectista para moldes de injeção de plástico. CENTIMFE, Marinha Grande, Portugal, 2003.

PRESCHILLA, N.; SIVALINGAM, G.; RASHEED, A. S. A.; TYAGI, S.; BISWAS, A.; BELLARE, J. R. **Quantification of organoclay dispersion and lamellar morphology in poly(propylene)-clay nanocomposites with small angle X-ray scattering.** Polymer, vol. 49, pp.4285-4297, 2008.

RAKA, L.; BOGOEVA-GACEVA, G.; LU, K.; LOOS, J. **Characterization of latex-based isotactic polypropylene/clay nanocomposites.** *Polymer*, v. 50, pp. 3739-3746, 2009.

RAKA, L.; SOORENTINO, A.; BOGOEVA-GACEVA, G. **Isothermal crystallization kinetics of polypropylene latex-based nanocomposites with organo-modified clay.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 1927-1938, 2010.

RAKA, L.; BOGOEVA-GACEVA, G.; LOOS, J. **Characterization of polypropylene/layered silicate nanocomposites prepared by single-step method.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 100, pp. 629-639, 2010.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.

RAY, S. S. **Rheology of polymer/layered silicate nanocomposites.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 12, pp. 811-842, 2006.

REN, J.; SILVA, A. S.; KRISHNAMOORTI, R. **Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites.** *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3739-3746, 2000.

ROUSSEAU, D. D. J.; SCLAVONS, M.; GODARD, P.; MARCHAND-BRYNAERT, J. ⁽¹⁾ **Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites.** *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 1194-1204, 2010.

ROUSSEAU, D. D. J.; SCLAVONS, M.; GODARD, P.; MARCHAND-BRYNAERT, J. **Tuning the functionalization**

chemistry of polypropylene for polypropylene /clay nanocomposites. Reactive and Functional Polymers, vol. 72, pp. 17-24, 2012.

RUSSO, G.M.; SIMON, G.P.; INCARNATO, L. **Correlation between rheological, mechanical, and barrier properties in new copolyamide-based nanocomposite films.** Macromolecules, vol. 39, pp.3855-3864, 2006.

SABINO-NETTO, A. C.; SALMORIA, G. S.; AHRENS, C. H.; POUZADA, A. S. **Mechanical properties of epoxy composites filled with short steel fibres for hybrid injection moulds.** Materials Science Forum, vol. 587-588, pp. 222-226, 2008.

SABINO-NETTO, A. C. **Desenvolvimento de compósito de resina epóxi e fibras curtas de aço para fabricação rápida rápida de moldes para injeção de termoplásticos.** 2008. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SABINO-NETTO, A. C. **Proposta sistemática para avaliação de soluções de projeto de componentes moldados por injeção auxiliada por protótipos físicos.** 2003. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SALMORIA, G.V.; LAFRATTA, F.; BUSATO, F.; PIRES, A.T.N.; AHRENS, C. H. **The structure and properties of i-PP and ABS injected in stereolithography molds built with SOMOS 7110 resin.** In: Polymer Processing Society-2004 Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis, 2004.

SANTOS, K. S. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes cargas argilas**

organofílicas. 2007. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol.2, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1992.

SARAIVA, V. M.; LIMA, M.; POUZADA, A. S. **Concurrent engineering in the design of injection moulds for plastics.** 2nd International Conference on Advanced Engineering Design, Scotland, 2001.

SEGAL, J. I.; CAMPBELL, R. I. **A review of research into the effects of rapid tooling on part properties.** Rapid Prototyping Journal, vol. 7, pp. 90-98, 2001.

SHEN, C.; ZHENG, G.; LIU, C.; WANG, Y.; CHEN, J.; PENG, X. **Skin thickness and β -crystals development in injection-molded iPP along the flow direction.** Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, vol. 48, pp. 439-448, 2009.

SHIRAZI, S. M.; JANGHORBAN, K. **Investigation of physical and chemical properties of polypropylene hybrid nanocomposites.** Materials and Design, vol. 34, pp. 474-478, 2012.

SILVA, M. A.; MARTINHO, P. G.; POUZADA, A. S. **Warpage of injection mouldings in hybrid moulds with epoxy-aluminium composite core** In BÁRTOLO, P.J. (Ed.) Innovative Developments in Design and Manufacturing – Advanced research in virtual and rapid prototyping, London: Taylor and Francis, 2009. 978-0-415-87307-9 p. 327-332.

SILVA, M. A. **Estudo do empeno em peças moldadas por injeção em moldes híbridos.** 2009. Dissertação (Mestrado).

Departamento de Engenharia de Polímeros – Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 3 (2), pp. 26-35, 2008.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; JUNIOR, A. R. **Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, pp.257-262, 2006.

SZÁZDI, L.; JR, B. P.; FOLDES, E.; PUKÁNN SZKY, B. **Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate nanocomposites.** Polymer, vol. 46, pp. 8001-8010, 2005.

THIRAPHATTARAPHUN, L. **Structure/property relationships in polypropylene nanocomposites,** 2013. Tese (Doutorado). Universidade de Manchester.

TJONG, S. C.; SHEN, J. S.; LI, R. K. Y. **Mechanical behavior of injection molded β -crystalline phase polypropylene.** Polymer Engineering and Science, vol. 36, pp. 100-105, 1996.

TRONTO, J. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores.** 2006. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade de São Paulo.

VELASCO, J. I.; ARDANUY, M.; REALINHO, V.; ANTUNES, M.; FERNÁNDEZ, A. I.; GONZÁLEZ-PENÁ, J. I.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A.; SAJA, J. A. **Polypropylene/clay nanocomposites:**

combined effects of clay treatment and compatibilizer polymers on the structure and properties. Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, pp. 1213-1223, 2006.

VIANA, J.C, CUNHA, A.M., BILLON, N. **The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer.** Polymer, vol. 43, pp. 4185-4196, 2002.

VIANA, J.C. **Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model.** Polymer, vol. 45, pp. 993-1005, 2004.

VIANA, J.C. **Structural interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers.** Polymer, vol. 46, pp. 11773-11785, 2005.

VIANA, J.C; BILLON, N.; CUNHA, A.M. **The thermomechanical environment and the mechanical properties of injection moldings.** Polymer Engineering and Science, vol. 44, pp. 1522-1533, 2004.

VIANA, J.C; CUNHA, A.M.; BILLON, N. **The effect of skin thickness and spherulite size on the mechanical properties of injection mouldings.** Journal of Material Science, vol. 36, pp. 4411-4418, 2001.

VIANA, J.C; CUNHA, A.M.; BILLON, N. **The tensile behaviour of an injection-moulded propylene-ethylene copolymer: the effect of the local thermomechanical processing conditions.** Polymer international, vol.43, pp. 159-166, 1997.

VILLAMIZAR, F. A. Y. **Moldes rápidos fabricados por vazamento de resina epóxi/alumínio: investigações sobre o processo**

de fabricação e o desempenho termomecânico durante a injeção de termoplásticos. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VOLPATO, N.; CARVALHO, J. **Prototipagem rápida como processo de fabricação.** Prototipagem rápida – tecnologias e aplicações. Editora Blucher, São Paulo, 2007.

XU, W.; GE, W. HE, P. **Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 40, pp. 408-414, 2002.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUANG. I. J. **Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites.** Polymer, vol. 42, pp. 9818-9826, 2001.

WANG, K.; XIAO, Y.; NA, B.; TAN, H.; ZHANG, Q.; FU, Q. **Shear amplification and re-crystallization of isotactic polypropylene from an oriented melt in presence of oriented clay platelets.** Polymer, vol.46, pp. 9022-9032, 2005.

WEISS, A. ⁽¹⁾ **Organic derivatives of mica-type phyllosilicates.** Angewandte Chemie International Edition, vol. 75, pp. 113-148, 1963.

WEISS, A. ⁽²⁾ **Mica-type layer silicates with alkylammonium ion.** Clays and Clays Minerals. vol. 10, pp. 191-224, 1963.

YUAN, Q.; AWATE, S.; MISRA, R. D. K. **Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites.** European Polymer Journal, vol. 42, pp. 1994-2003, 2006.

ZANETTI, M.; LOMAKIM, S.; CAMINO, G. **Polymer layered silicate nanocomposites.** Macromolecular Materials and Engineering, vol. 279, pp. 1-9, 2000.

ZENG, Q. H.; YU, A. B.; LU, G. Q. M.; PAUL, D. R. **Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 5 (10), pp.1574-1592, 2005.

ZHAO, J.; MORGAN, A. B.; HARRIS, J.D. **Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion.** Polymer, vol. 46, pp. 8641-8660, 2005.

ZHANG, N.; ZHANG, Q.; WANG, K.; DENG, H.; FU, Q. **Combined effect of β -nucleating agent and multi-walled carbon nanotubes on polymorphic composition and morphology of isotactic polypropylene.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 107, pp. 733-743, 2012.

ZHANG, Y-Q.; LEE, J. H. NAH, C-H. **Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent.** Composites Part B: Engineering, vol. 35, pp. 133-138, 2004.

ZHENG, W.; LU, X.; TOH, C. L.; ZHENG, T. H.; HE, C. **Effects of clay on polymorphism of polypropylene in polypropylene/clay nanocomposites.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 42, pp. 1810-1816, 2004.

ZHU, L.; XANTHOS, M. **Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 93, pp. 1891-1899, 2004.

ZHU, P-W. TUNG, J.; PHILLIPS, A.; EDWARD, G.
Morphological development of oriented isotactic polypropylene in presence of a nucleating agent. *Macromolecules*, vol. 39, pp. 1821-1831, 2006.

ZHU, S.; CHEN, J.; ZUO, Y. LI, H. CAO, Y.
Montmorillonite/polypropylene nanocomposites: Mechanical properties, crystallization and rheological behaviors. *Applied Clay Science*, vol. 52, pp. 171-178, 2011.


ANEXO A

PRODUCT INFORMATION

NEW **Köraform A 42**



Transparent addition curing two component silicone moulding compound for the re-production of master pattern (rapid-prototyping process)

- Good flow characteristics and high transparency
- Excellent recovery
- Very high resistance to cast resins
- Rapid prototyping
- Transparent moulds
- Improved resistance to curing problems (inhibiting)
- Adapted for  applications

Option for use with 3 different B-components for individual adjustment of Köraform A 42 to specific requirements.

- Pot-life and curing time
- Dry or „moist“, self separating surface
- Mechanics

Köraform A 42 + Köraform A 42 B

- standard type
- silicone rubber with dry surface (casting of transparent parts)

Köraform A 42 + Köraform A 42 BW

- highly elastic
- extreme tear resistance
- excellent release properties
- improved resistance to cast resins

Köraform A 41/42 BL (pot-life extending agent)

Pot-life and curing time may be adjusted to the specific working conditions (mixing by hand or by mixing device) as well as to the mould dimensions by adding Köraform A 41/42 BL. Mixing ratio A : B component of 10 : 1 remains unchanged. The mixing ratio of the B components A 42 B and A 42 BW with A 41/42 BL changes the pot-life. The different pot-lives are shown in the following list together with the respective waiting times for earliest removal from the mould.

Köraform A 42 B or A 42 BW : Köraform A 41/42 BL	Pot-life (min)	Earliest demould (h)
10 : 0	90	12
7 : 3	135	17
3 : 7	270	24
0 : 10	300	30

TECHNICAL DATA

		Köraform A 42 A component	Köraform A 42 B B component	Köraform A 42 BW B component	
Base					
Colour		transparent	transparent	transparent	
Viscosity		62 000	650	6 000	mPas ¹⁾
Density		1,09	0,98	0,98	g/cm³ DIN 53 479 ¹⁾
Mixture					
		Köraform A 42 + A 42 B	Köraform A 42 + A 42 BW		
Mixing ratio		10 : 1	10 : 1	by weight	¹⁾
Viscosity		35 000	36 000	mPas	¹⁾
Pot-life		90	90	min	¹⁾
Earliest demould		12	12	h	¹⁾
Cured rubber					
Hardness Shore A		42	40		DIN 53 505 ²⁾
Tensile strength		6	5,6	N/mm²	DIN 53 504 S 3 A ²⁾
Elongation at break		300	320	%	DIN 53 504 S 3 A ²⁾
Tear resistance		25	30	N/mm	ASTM D 624 Form B ²⁾
Linear shrinkage		0,1	0,1	%	After 7 days ¹⁾

Der Platinkatalysator befindet sich in der A-Komponente

¹⁾ = Measured at Standard Climate according to Din 50 014-23/50-2

²⁾ = Vulcanized material, measured after 14 days of storage at Standard Climate, DIN 50 014-23/50-2

For safety related data please refer to the safety data sheet !

Please note: All given data are based on careful examination in our laboratories and our past practical experience. These are non-binding indications. Given the high number of materials appearing on the market and the different methods of use which are beyond our influences and control, we naturally cannot accept any responsibility for the results of your work, also with regard to third party patent rights. We recommend that sufficiently thorough tests be carried out to ascertain whether the product described will meet the requirements of your particular case.

Please also note our Terms of Sale, Delivery and Payment. This Product information replaces all previous issues.

KÖRAFORM A 42

PROCESSING

Preparation

Component A is mixed with component B in the ratio of 10 : 1 by weight. Stir the mixture thoroughly using a spatula or a mixing device until the material has become homogeneous. The pot-life during which Köraform A 42 must be processed (casted or applied with a brush) starts with the mixing procedure. Earliest removal from the mould can be carried out after 13 hours at a temperature of 23° C minimum. A longer pot-life can be achieved by using the pot-life extending agent Köraform A 41/42 BL.

Prior to casting, the mixed silicone has to be degassed under vacuum pressure in order to achieve a completely bubble-free vulcanized material.

Viscosity can be increased up to creep stability by adding up to 0,2 % by weight of Köraform TM to the A component.

Curing problems (inhibiting)

Certain substances can slow down or even completely halt the curing of addition cross-linking silicones. Typical symptoms are tacky surfaces of the silicone towards the contact surfaces.

The following substances have to be particularly inspected with utmost care:

- nitrogen-containing substances (amines, polyurethane, epoxy resins, ...)
- sulphurous substances (polyulfides, polysulphones, natural and artificial rubber (EPDM))
- organometallic compounds (organotin-compounds, vulcanized materials and hardeners of condensation cross-linking silicones)

When casting to unknown substrates, a compatibility test is indispensable.

CLEANING

Use Körasolv GL in order to remove fresh material. It is advisable to let residues in the mixing or casting container completely cure and to peel them off then.

SPECIAL NOTES

Storage

Köraform A 42 A and B components will retain their optimum processing characteristics for at least 12 months when stored at 5 – 30°C in the tightly closed original container.

SAFETY

Please notice the indications on our EC-safety-data-sheets and the safety-indications on the labels of each product for the treatment of our products.

Especially the directions of the Dangerous Substance Regulation and the Accident Prevention Regulation of the Employers Liability Insurance have to be respected.

Keep the EC-safety-data-sheet of the product you treat ready to hand. It gives you valuable indications for the safe usage, disposal and in case of accidents.

PACKAGING UNITS

For safety related data please refer to the safety data sheet !

Please note: All given data are based on careful examination in our laboratories and our past practical experience. These are non-binding indications. Given the high number of materials appearing on the market and the different methods of use which are beyond our influences and control, we naturally cannot accept any responsibility for the results of your work, also with regard to third party patent rights. We recommend that sufficiently thorough tests be carried out to ascertain whether the product described will meet the requirements of your particular case.

Please also note our Terms of Sale, Delivery and Payment. This Product information replaces all previous issues.

ANEXO B

Biresin® L74

Laminating and Multi-purpose resin

Areas of Application

- Manufacture of laminates for injection moulds and other temperature resistant moulds
- Manufacture of adhesive appliances
- For laminates with glass or carbon fibres

Product Benefits

- Good soaking and wetting properties
- Good thermomechanical properties and high heat resistance after post curing (24 h / RT) + 3 h / 60°C + 3 h / 140°C
- Application especially in combination with surface resin **Biresin® S19**

Description

- Basis Two-component-epoxy-system
- Resin **Biresin® L74**, epoxy resin, yellowish-transparent, unfilled
- Hardener **Biresin® L74**, amine, colourless-transparent, unfilled

Processing Data		Resin	Hardener
Individual components		Biresin® L74	Biresin® L74
Viscosity, 25°C	mPas	approx. 5,700	< 10
Density, 25°C	g/ml	1.16	0.94
Mixing ratio resin to hardener	in parts by weight	100	17
		Mixture	
Mixed viscosity, 25°C	mPas	approx. 780	
Polife, 500 g, RT	min	120 - 150	
Demoulding time, RT	h	24 + post curing	

Physical Data (approx.-values)

Biresin® L74 resin with hardener			Biresin® L74
Density	ISO 1183	g/cm³	1.1
Shore hardness	ISO 868	-	D 85*
E-Modulus	ISO 178	MPa	23,000* (glass fibre reinforced)
Flexural strength	ISO 178	MPa	120*
Impact resistance	ISO 179	kJ/m²	17*
Heat distortion temperature	ISO 75B	°C	160*

* values after post curing: 3h / 60°C + 3h / 140°C

Packaging

Individual components	Biresin® L74 resin	25 kg net
	Biresin® L74 hardener	4.25 kg; 0.3 kg net

Processing

- The material temperature must be 18 - 25°C.
- After mixing of resin and hardener component it is easily possible to incorporate additives if necessary.
- Biresin® L74 is applied quickly and easily due to its low viscosity. It will easily and quickly wet out fibres and incorporate high levels of fillers and powders with excellent bonding.
- The ratio between resin and selected fibre must be determined and reliably controlled.
- It is recommended that twill glassfibre fabric is used instead of woven as it is more easily moulded.
- It is advised to lay up a balanced laminate to avoid distortion when de-moulding.
- Void-free glass and carbon fibre laminates are possible by processing under vacuum bag conditions to remove excess air and resin.
- To clean brushes or tools immediately Sika® Reinigungsmittel 5 is recommended.

Storage

- Minimum shelf life is 12 month under room conditions (18 - 25°C), when stored in original un-opened containers.
- After prolonged storage at low temperature, crystallisation of components may occur. This is easily removed by warming up for a sufficient time to a maximum of 80°C. Allow to cool to room temperature before use.
- Containers must be closed tightly immediately after use to prevent moisture ingress. The residual material needs to be used up as soon as possible.

Health and Safety Information

For information and advice on the safe handling and storage of products, users should refer to the current Safety Data Sheet containing physical, ecological, toxicological and other safety related data.

Disposal considerations

Product Recommendations: Must be disposed of in a special waste disposal unit in accordance with the corresponding regulations.

Packaging Recommendations: Completely emptied packagings can be given for recycling. Packaging that cannot be cleaned should be disposed of as product waste.

Value Bases

All technical data stated in this Product Data Sheet are based on laboratory tests. Actual measured data may vary due to circumstances beyond our control.

Legal Notice

The information, and, in particular, the recommendations relating to the application and end-use of Sika products, are given in good faith based on Sika's current knowledge and experience of the products when properly stored, handled and applied under normal conditions in accordance with Sika's recommendations. In practice, the differences in materials, substrates and actual site conditions are such that no warranty in respect of merchantability or of fitness for a particular purpose, nor any liability arising out of any legal relationship whatsoever, can be inferred either from this information, or from any written recommendations, or from any other advice offered. The user of the product must test the product's suitability for the intended application and purpose. Sika reserves the right to change the properties of its products. The proprietary rights of third parties must be observed. All orders are accepted subject to our current terms of sale and delivery. Users must always refer to the most recent issue of the local Product Data Sheet for the product concerned, copies of which will be supplied on request.



SCABRO
Ideeen Krijgen Vorm

Distributeur voor Nederland, België en Luxemburg: Scabro Composites

Vliegveld Valkenburg Wassenaarseweg 75-3265 NL - 2223 LA Katwijk The Netherlands

Tel: +31 (0) 71 4017246 Fax: +31 (0) 84 7402572 Email: info@scabro.com www.scabro.com

ANEXO C

P-802 nanoMax[®] Polyolefin Masterbatch Products

General Description:

nanoMax[®] is a series of Nanomer-polyolefin resin masterbatch products. They are the first nanoclay products to feature a convenient pellet form. These masterbatch products are produced through melt compounding based on patented technologies (US 6,462,122 and 6,632,868). They include all compatibilizers needed to promote complete nanoclay dispersion. Typical of masterbatches, nanoMax products offer excellent processability and can be used in a wide variety of equipment, including extruders, mixers, and even injection molders.

Each nanoMax grade contains 50 wt% Nanomer[®] nanoclay. Addition of nanoMax into polyolefin improves mechanical performance properties and flame resistance. Effectiveness of nanoclay added via nanoMax is similar to well dispersed nanoclay in polyolefin resins. Letdown levels are commonly in the range of 8-12 wt% nanoMax for mechanical improvement, and 2-8 wt% for flame retardation. nanoMax masterbatch products are very effective in flame retardation when combined with traditional flame retardants.

Product Information:

nanoMax masterbatch products are available in several carrier resins: PP, TPO, PEs and EVA. The EVA and PEs grades are designed mainly for flame retardation applications. PP and TPO grades can be used to boost mechanical properties as well as flame retardation applications. For PP and TPO FR compounds, nanoMax-PP-nH is designed for non-halogen systems such as Mg(OH)₂ systems only. The TPO grade includes a special impact modifier, which improves stiffness while at the same time maintains high impact strength, even at low temperatures. nanoMax-PP-HiST can be used to formulate high impact and high stiffness PP compounds.

Table 1. Nanomer[®] Products for Polyolefin Nanocomposites

Grade	Applicable Resins	Mechanical	Impact	Flame Retardation
nanoMax [®] -PP	PP, TPO	Yes	n/a	Br or APP systems
nanoMax [®] -PP-nH	PP, TPO n/a		n/a	MDH systems
nanoMax [®] -PP-HiST	PP, TPO	Yes	Yes	Br or APP systems
nanoMax [®] -TPO	TPO	Yes	Yes	Br or APP systems
nanoMax [®] -HDPE	HDPE	Yes	n/a	MDH, ATH systems
nanoMax [®] -LDPE	LDPE	Yes	n/a	MDH, ATH systems
nanoMax [®] -LLDPE	LLDPE	Yes	n/a	MDH, ATH systems
nanoMax [®] -EVA	EVA, LDPE	n/a	n/a	MDH, ATH systems

Product Characteristics:

nanoMax products are in a dust-free pellet form. Each standard package contains 10-kg of product. Nanocor can also pack products in bulk bags and paper board drums upon customer request.

Processing Recommendations:

nanoMax masterbatches can be processed in common equipment to achieve nanoclay dispersion. No additional compatibilizer is needed in the processing step. For highly filled resin systems, such as Mg(OH)₂ filled FR system, we recommend using a twin screw extruder to disperse the masterbatch into the final formulations. For some applications, nanoMax masterbatch products can be dry mixed with the resin in the injection molding stage. For detailed nanoMax processing guidelines, please refer to Nanocor Technical Data Sheets P-804. .

Performance Properties:

Low addition levels of Nanomer nanoclays create significant improvement in mechanical properties. Table 2 reports the mechanical performance data on nanoMax-TPO and nanoMax-PP, which were incorporated into PP and TPO matrices. In the TPO formulation, a reactor grade TPO was used for both control and nano-filled formulations. As the table indicates, Nanomers increase stiffness and heat stability while maintaining impact strength. Our study results show that nanoclay in the nanoMax formulation is equivalent to nanoclay which is incorporated by direct compounding process.

Table 2. Mechanical Properties - Homo-PP and TPO with 6 wt% Nanomer® Loading

Sample	nanoMax Loading %	Resin	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Improvement (%)	HDT (C)
Control	0	TPO	22	820	/	73
I.44P*	nanoMax-TPO 12%	TPO	30	1300	60%	93
Control	0	HPP	35	1180	/	88
I.44P	nanoMax-PP 12%	HPP	46	1780	50%	109

nanoMax-PP was also incorporated into a brominated FR system through compounding. Table 3 lists the performance of this FR combination. Formula 2 provides an example of the mechanical benefit for Nanomer incorporation while improving the FR rating from V-1 to V-0 in UL94 testing. Formulas 3 and 4 provide information on the reduction of brominated compounds, while maintaining V-0 and mechanical properties. One will also observe significant reduction in blooming of brominated compounds in the nanocomposite formulation using accelerated heat aging tests.

Table 3. Flame Retardation of Brominated Compounds and Nanomer Combination

Components	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4
DECA (wt%)	25	25	22	22
ATO (wt%)	6	6	6	6
nanoMax-PP (wt%)	0	12	8	12
UL-94 rating	V1	V-0	V-0	V-0
Flex Strength (MPa)	46	51	52	53
Flex Modulus (MPa)	1810	2570	2490	2740

nanoMax-EVA was incorporated into a non-Hal FR compound using EVA as the matrix resin. In a typical $Mg(OH)_2$ filled system, 65wt% $Mg(OH)_2$ is needed to achieve a V-0 rating. For such a highly filled system, it is difficult to achieve filler dispersion and processing speeds are significantly reduced for downstream fabrication due to surface defects. Formulas 3 and 4 demonstrate the benefit of Nanomer in this FR formulation. Simply by incorporating of just 6% nanoMax-EVA, $Mg(OH)_2$ can be reduced to 60% and 55% respectively while simultaneously maintaining the fire rating and increasing fabrication speeds.

Table 4. Flame Retardation of $Mg(OH)_2$ and Nanomer Combinations

Components	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4
EVA (wt%)	35	40	37	42
$Mg(OH)_2$ (wt%)	65	60	60	55
nanoMax-EVA (wt%)	0	0	3	6
UL-94 rating (1/8)	V-0	Fail	V-0	V-0

It is believed that Nanomers function as anti-dripping agents in FR systems, thereby improving fire ratings. There are also reports indicating nanoclays function as char forming agents during the combustion process.

P-804 Nanomer® and nanoMax® Processing Guideline for Polyolefin Nanocomposites

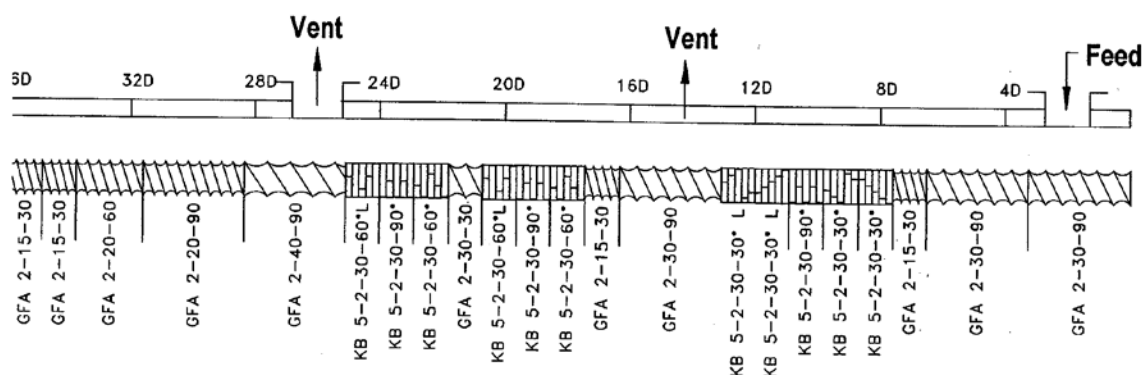
General Description:

Nanomer® nanoclays are high purity, surface modified montmorillonite clay intended for use in a wide variety of plastics. When properly dispersed into polyolefins, Nanomer products create a nanocomposite with improved mechanical properties and flame resistance. Nanocor has commercial Nanomer nanoclay powder and nanoMax® nanoclay masterbatches available for polyolefin resin systems. Please refer to Nanocor Technical Datasheet P-801 for the choice of Nanomer products and P-802 for the choice of nanoMax products for polyolefins.

Processing of Nanomer® nanoclay products

Nanomer can be blended into polyolefin with good dispersion and property improvements via melt compounding process. The loading level is commonly in the range of 4-6% for mechanical improvement and 1-4% for flame retardation. Usually a high shear mixing compounding equipment is recommended. For twin screw extruder, Nanocor recommend the following screw configuration and compounding parameters for optimal performance.

FIGURE 1



SCREW CONFIGURATION

TABLE 1
DETAILED CONFIGURATION FOR NANOMER DISPERSION

ZONE	TEMPERATURE (°C)*	FUNCTION
4D	Unheated	Conveying
8D	165	Conveying
12D	170	Melting / Dispersion
16D	170	Conveying
20D	170	Kneading/Dispersion
24D	170	Kneading/Dispersion
28D	170	Vacuum De volatilization (-26 in. Hg)
32D	170	Conveying
36D	170	Conveying and Building Pressure
Die	170	Strand Pelletizing

For optimized dispersion and property improvement, a compatibilizer such as maleic anhydride modified polyolefin is recommended. Please contact Nanocor Technical Service for the recommendation of a

compatibilizer for your particular resin system and applications. All compounding ingredients, such as resin, nanoclay, compatibilizer, and stabilizer can be added into the extruder main feeder. If large amount of filler, e.g., mineral flame retardant agent, needs to be added to the formulation, split feeding of the mineral FR agent will be required. For instance, 50% of the mineral FR agent can be fed through the main feed, and the rest can be fed from the side feeder.

The extruder temperature profile setting is for reference only. Customer should change the processing conditions when using different equipment or polyolefin resins.

Processing of nanoMax™ products

nanoMax is a series of nanoclay-polyolefin masterbatch products. They are in pellet form, like regular plastic resins. Typically, nanoMax products contain 50% of Nanomer nanoclay. Compatibilizers are included in the nanoMax masterbatch products. The nanoMax is designed to be let down into neat polyolefins for improved mechanical and flame retardance, without the end users to handle powder form of nanoclay. In addition, these polyolefin nanocomposites have superior processability, chemical resistance, and aesthetics.

Injection molding process:

In most cases, nanoMax can be let down into neat resin in simple down stream processing equipments such as injection molder. nanoMax and other ingredients can be dry blended prior to molding. Since Nanomer has been pre-dispersed in nanoMax, good dispersion and property improvement can be achieved with ease. For processing, nanoMax should be added at the typical temperature setting you are currently using for polyolefins. In general, temperature over 460 F should be avoided to prevent thermal degradation of the products. Since nanoMax is designed for easy dispersion in polyolefins, moderate back pressure is recommended. In addition, nanoMax has been processed with low moisture content and drying is not necessary in most cases.

Compounding:

nanoMax can also be let down into polyolefins at a second compounding step, especially when other fillers and additives (such as FR additives, impact modifiers) are needed in the formulation. In this case, nanoMax can be added together with the resin from the main feeder of the process equipment. FR additives or impact modifiers can be feed at the main feeder or down stream feeder. Customer should pay attention to disperse other fillers and additives into the final formulation since nanoclay has been pre-dispersed. In addition, one should pay attention to the processing temperature and keep it lower than 460F (240C). Normal screw speed and feed rate can be used as you do with formulations without nanoMax.

Nanomer nanoclay and nanoclay masterbatch can be processed to make polyolefin nanocomposites by using conventional processing equipment. nanoMax masterbatch products offer much easier processing and handling. Customers can see the benefit of nanocomposite formulation after quick trials with nanoMax products. Customized nanoMax formulation, variations of based resin and nanoclay loading level, is available upon request.

For more information on how Nanomer® nanoclays and nanoMax can work for you, contact Nanocor's Technical Service Group.

© Nanomer is a registered trademark of Nanocor, Inc